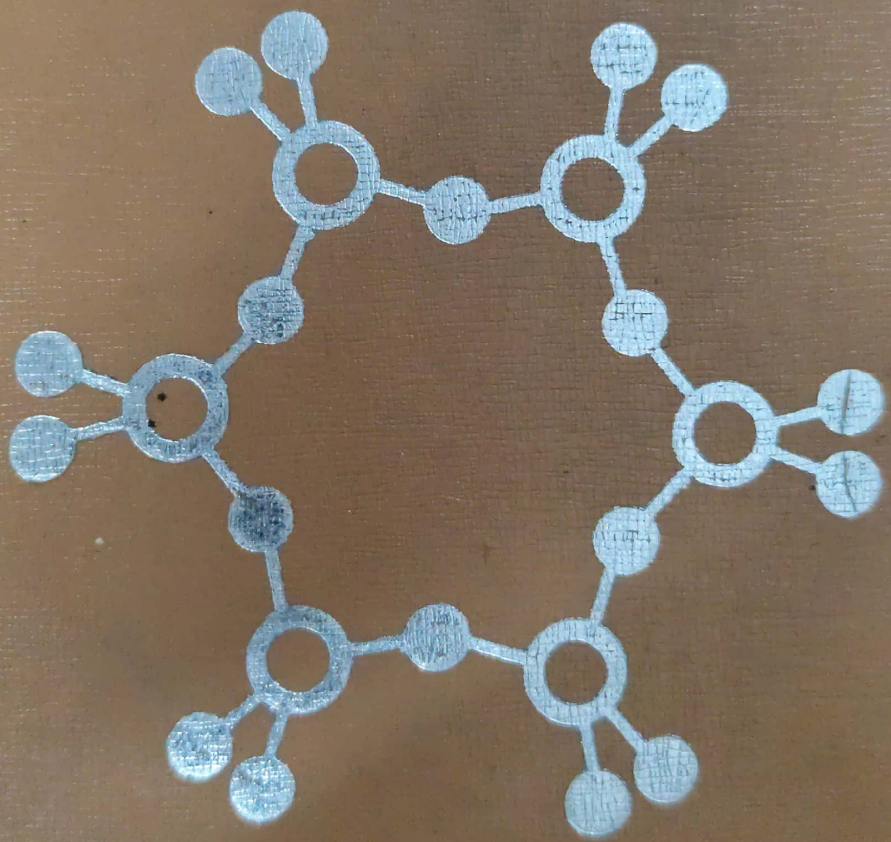
CRISTOFOR SIMIONESCU
VICTOR BULACOVSCHI

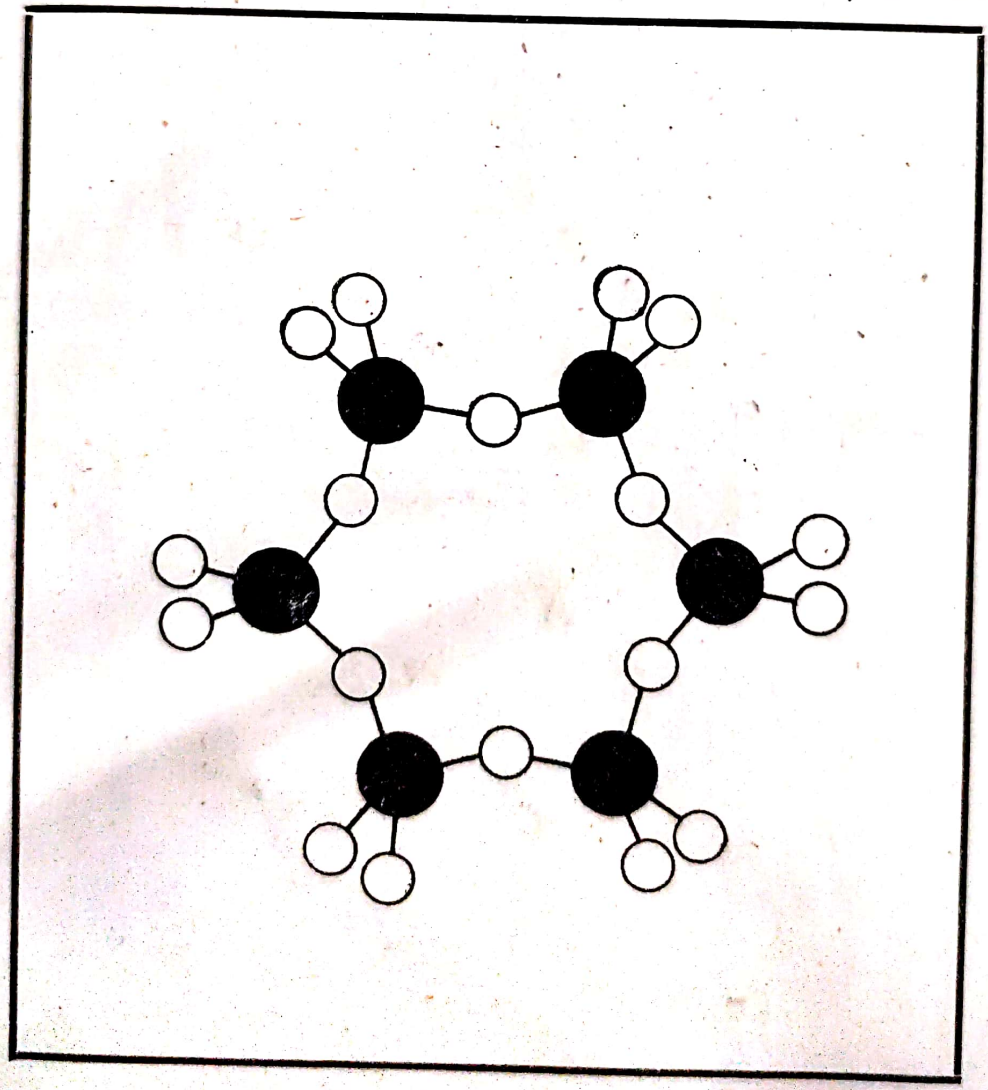
TRATAT DE CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



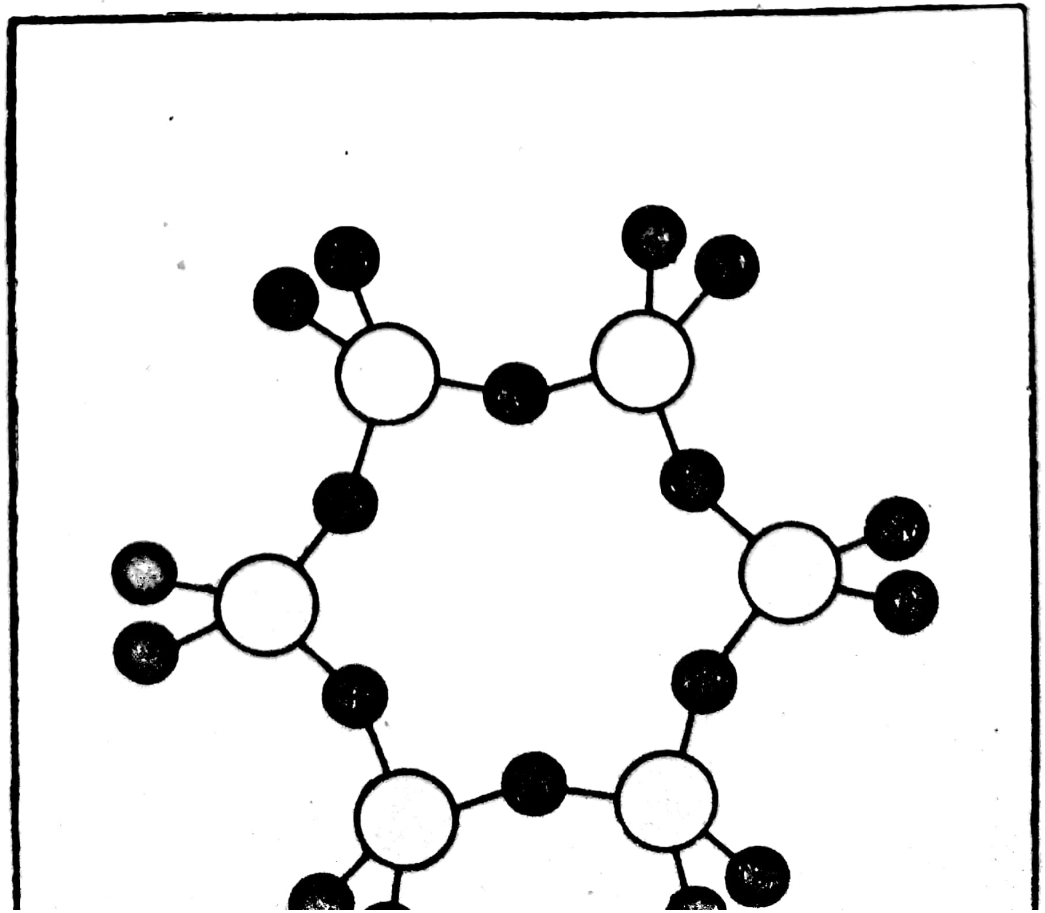
EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI, 1976



TRATAT DE CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



Scanned with OKEN Scanner

Cuvînt înainte

Tratatul de chimia compușilor macromoleculari a fost conceput de noi într-un număr de patru volume; după cum se știe pînă în prezent au apărut două volume, în primul s-au abordat problemele generale ale domeniului (*istoric, clasificare, nomenclatură* etc.), *polimerii anorganici, element-organici precum și sinteza prin polimerizare radicalică a compușilor macromoleculari organici*. Volumul al II-lea a cuprins în principal, *sinteza polimerilor prin mecanisme ionice*.

Continuînd prezentarea metodelor dominante de obținere a compușilor macromoleculari am reținut pentru cel de al III-lea volum *policondensarea*, cale prin intermediul căreia s-au realizat în ultimele decenii progrese cu adevărat spectaculoase în domeniul polimerilor. Acest volum, al III-lea, vine să completeze tratatul, oferind specialiștilor, după o gîndire originală de selectare și sistematizare a literaturii, informații concentrate asupra policondensării o dată cu clarificarea unor aspecte controversate și îndemnuri pentru noi investigații în țara noastră. Totdeodată această parte din tratat, care continuă după un stil unitar polimerizarea radicalică (vol I) și ionică (vol II), are drept scop *să ofere industriei chimice românești de specialitate instrumentele prin intermediul cărora numeroasele și dificilele probleme izvorîte din aplicațiile policondensării să-și găsească soluții operative și trainice*.

În sfîrșit, următorul volum — cel de-al IV-lea — se va opri asupra *poliadiției, reacțiilor polimer-analoage și a polimerilor cu proprietăți speciale*, urmînd ca ultima parte să trateze *compușii macromoleculari naturali*.

Ne-am propus dintru început un obiectiv îndrăzneț — întocmirea unei lucrări românești asupra polimerilor — și nutrim speranțe ca la mijlocul actualului plan cincinal să-l îndeplinim. Rămîne ca după încheierea Tratatului de Chimia compușilor macromoleculari să ne concentrăm eforturile spre editarea unei a doua ediții îmbunătățită și pusă de acord cu progresele din ultimii ani ale chimiei macromoleculare și, în sfîrșit, să prezentăm într-un singur volum, în mod foarte sintetic și după o optică modernă, întreg materialul desfășurat în cele patru volume ale tratatului de față.

Ultima lucrare — deloc lesnicioasă — ne va da liniștea izvorîtă din îndeplinirea conștiincioasă și pasionată a năzuințelor de continuu progres a chimiei compușilor macromoleculari în patria noastră.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

Cuvînt înainte IV
Cuprins VII
Lista prescurtărilor folosite X
3. *Policondensarea* 1
3.1. Principii generale 1
3.2. Monomerii în procesul de policondensare 4
3.2.1. Reactivitatea grupărilor funcţionale 10
3.2.1.1. Reactivitatea monomerilor . 10
3.2.1.2. Reactivitatea grupelor funcţionale ale lanţului crescător 15
3.3. Termodinamica proceselor de policondensare 18
3.3.1. Gradul mediu de policondensare 18
3.3.2. Constanta de echilibru . . 20
3.3.3. Formarea ciclurilor 25
3.4. Cinetica proceselor de policondensare 29
3.4.1. Stadiile elementare ale procesului de policondensare . 30
3.4.2. Particularităţi ale cineticii reacţiilor de policondensare 35
3.4.3. Viteza reacţiilor de policondensare 37
3.4.3.1. Policondensarea în prezenţa catalizatorilor acizi tari . . 38
3.4.3.2. Policondensarea fără catalizator 40
3.4.3.3. Cinetica reacţiilor de policondensare reversibile . . . 41
3.5. Distribuţia maselor moleculare a polimerilor de policondensare 43
3.5.1. Dependenţa masei moleculare de gradul de avansare al reacţiei. 44
3.5.2. Stoichiometria reactanţilor (grupelor funcţionale) . . 46
3.5.3. Reacţii secundare în procesul de policondensare . 50
3.5.3.1. Reacţii secundare de distrucţie 51
3.5.3.1.1. Hidroliza 51
3.5.3.1.2. Aminoliza 54
3.5.3.1.3. Alcooliza 55
3.5.3.1.4. Formoliza 56
3.5.3.2. Reacţii de schimb şi distrucţie 57
3.5.4. Distribuţia maselor moleculare 62
3.6. Policondensarea la temperatură joasă, interfazică . 73
3.6.1. Mecanismul şi topochimia policondensării interfazice 74
3.6.2. Factorii care influenţează policondensarea interfazică 81
3.6.3. Cinetica reacţiilor de policondensare interfazică . . 89
3.6.4. Reacţii secundare 90
3.7. Policondensarea în soluţie 92
3.7.1. Solventul. Rolul său în policondensarea în soluţie 94
3.7.2. Acceptorii de acid . . . 99
3.7.2.1. Bazele anorganice . . . 100
3.7.2.2. Aminele secundare . . . 100
3.7.2.3. Aminele terţiare 101
3.7.3. Unele aspecte cinetice ale policondensării în soluţie . 103
3.7.4. Reacţii secundare 106
3.7.5. Distribuţia maselor moleculare în policondensarea la temperatură joasă 109

Scanned with OKEN Scanner

3.8. Alte procedee de policondensare 111
3.9. Tipuri de compuşi macromoleculari de policondensare 113
3.9.1. Polimeri cu funcţie internă esterică 114
3.9.1.1. Sinteza poliesterilor . . . 115
3.9.1.1.1. Reacţia de poliesterificare directă 115
3.9.1.1.2. Obţinerea poliesterilor prin reacţii de schimb 127
3.9.1.1.3. Obţinerea poliesterilor din dicloranhidride şi dioli . . 131
3.9.1.1.4. Alte reacţii de formare a poliesterilor 132
3.9.1.2. Mecanismul şi cinetica reacţiilor de poliesterificare . 134
3.9.1.3. Poli(etilentereftalatul) . . 143
3.9.1.4. Relaţia structură-proprietăţi la poliesterii liniari . 151
3.9.1.5. Poliesteri ai acidului carbonic 156
3.9.1.5.1. Stabilitatea policarbonaţilor 167
3.9.2. Alţi polimeri de tip esteric 171
3.9.2.1. Polisulfonaţi 171
3.9.2.2. Polifosfaţi. Polifosfiţi . . 173
3.9.2.3. Polianhidride 175
3.9.3. Polieteri. Poliacetali . . . 176
3.9.4. Polimeri cu funcţie internă amidică (—CO—NH—) . 180
3.9.4.1. Sinteza poliamidelor . . . 180
3.9.4.1.1. Reacţia de amidare . . . 181
3.9.4.1.2. Amidarea diacidclorurilor 186
3.9.4.1.3. Sinteze speciale de poliamide 188
3.9.4.2. Echilibrul de poliamidare 189
3.9.4.3. Mecanismul şi cinetica reacţiei de poliamidare . 193
3.9.4.4. Relaţia structură-proprietăţi la poliamide 196
3.9.5. Poliamide ale acidului carbonic 201
3.9.6. Alte tipuri de reacţii de policondensare liniară . . . 204
3.9.6.1. Polirecombinarea 204
3.9.6.2. Policondensarea oxidativă 208
3.9.6.3. Policondensarea prin intermediul grupei carbonil 213
3.9.6.4. Ciclopolicondensarea . . 215
3.9.6.4.1. Poliimide 217
3.9.6.4.2. Polibenzimidazoli . . . 219
3.9.6.4.3. Alte tipuri de polimeri heterociclici 220
3.10. Policondensarea tridimensională 223
3.10.1. Stabilirea punctului de gel 224
3.10.1.1. Relaţia Carothers . . 224
3.10.1.2. Teoria statistică a gelifierii 225
3.10.1.3. Alte teorii asupra procesului de gelifiere . . . 228
3.10.2. Gradul de policondensare şi distribuţia masei moleculare în policondensarea tridimensională . . . 231
3.10.3. Prepolimeri statistici . . 235
3.10.3.1. Răşini alchidice 235
3.10.3.2. Răşini fenol-formaldehidice 240
3.10.3.2.1. Policondensarea fenolului cu aldehida formică în mediu acid (Novolacuri) 241
3.10.3.2.2. Policondensarea fenolului cu aldehida formică în mediu bazic (Obţinerea rezolilor) 248
3.10.3.2.3. Aspecte structurale ale răşinilor fenol-formaldehidice 255
3.10.3.3. Prepolimeri amino-formaldehidici (aminoplaste) . 261
3.11. Copolicondensarea . . . 270
3.11.1. Compoziţia copolimerilor 271
3.11.2. Microstructura polimerilor de copolicondensare . . 273
3.11.3. Realizări practice în domeniul copolicondensării 280
3.11.3.1. Copolicondensarea grefată 290
Bibliografie 290

Scanned with OKEN Scanner

Lista prescurtărilor folosite

AA	— acid adipic
AH	— sarea acidului adipic cu hexametilendiamina
B	— benzen
C	— acid caproic
CBEA	— 1,4-ciclohexan-bis-(etilamină)
CETF	— p-2-cloretiltiofenol
DEG	— dietilenglicol
DFA	— difeniladipat
DMA	— dimetiladipat
DMPh	— dimetilolfenol
DMSO	— dimetilsulfoxid
DMT	— dimetiltereftalat
DMU	— dimetiloluree
DPA	— dipiridiladipat
D.S.C.	— calorimetrie diferențială
DTA	— ditiofeniladipat
D.T.A.	— analiză termică diferențială
D.T.G.	— analiză termică gravimetrică
DT	— dodeciltiol
EG	— etilenglicol
EDA	— etilendiamină
F	— formaldehidă
G.P.C.	— cromatografie pe gel permeabil
HMFH	— 1,4-bis (hidroximetil) decafloro-biciclo (2.2.1) heptan
HMPA	— hexametilfosfattriamidă
MPh	— metilolfenol
MU	— monometiloluree
Ph	— fenol
PE	— pentaeritritol
PET	— polietilentereftalat
PDEGT	— poli(dietilenglicol) tereftalat
RL	— resorcinol
RM	— regulatori monofuncționali
TME	— trimetiloletan
U	— uree
XD	— xililendiamină

Scanned with OKEN Scanner

3. POLICONDENSAREA

3.1. PRINCIPII GENERALE

Policondensarea se sprijină pe reacţiile clasice de condensare din chimia organică (sau anorganică), reacţii ce se desfăşoară între centrii activi ai substanţelor participante la proces. Asemenea reacţii sînt printre cele mai utilizate în sinteza compuşilor organici, încît este firesc faptul că multe din ele sînt folosite şi la obţinerea compuşilor macromoleculari.

W. H. Carothers [1] atestă încă din primele sale lucrări că, între chimia procesului de policondensare şi condensarea produselor micromoleculare nu există o diferenţă semnificativă. Drept urmare la tratarea teoretică a reacţiilor de policondensare, în multe cazuri se va porni de la modele simple de interacţiune între grupări monofuncţionale, transpunîndu-se concluziile obţinute după o astfel de analiză la procese mai complexe de sinteză macromoleculară.

Cu toate că există o mare asemănare între mecanismul condensării a două grupe funcţionale din chimia organică şi fiecare treaptă din reacţia de creştere a compusului macromolecular de policondensare, trebuie totuşi să se facă o distincţie între modul de tratare a problemelor teoretice legate de cele două procese. E suficient să precizăm că policondensarea reprezintă un sistem mult mai complex, în care la un moment pot coexista substanţe iniţiale alături de oligomeri sau de compuşi macromoleculari. În plus, sistemul prezintă în timp modificări ale viscozităţii datorate creşterii masei moleculare a polimerului, sau poate să includă faze diferite. Masa moleculară şi polidispersitatea polimerului sînt în continuă transformare pe măsură ce reacţia progresează ceea ce nu se întîlneşte în condensarea clasică.

Comun tuturor reacţiilor de condensare este faptul că leagă laolaltă două molecule printr-un nou tip de legătură şi sînt însoţite de eliminarea unui produs secundar.

Problema clasificării acestor procese de sinteză comportă încă discuţii. În literatură sînt menţionate mai multe sistematizări [1—4] dar fiecare porneşte de la principii care nu sînt general valabile. Fără a intra în detalii se poate arăta prin exemplul sintezei poliuretanilor din glicoli şi diizocianaţi, că nu există o părere unanimă în privinţa încadrării acestei reacţii într-unul din procesele de sinteză cunoscute. Astfel V. V. Korşak şi colab.

[1771] o consideră drept reacţie de polimerizare mixtă, literatura germană [1772] o încadrează la reacţiile de poliadiţie, în timp ce F. W. B i l l m e y e r [1773] o consideră un proces de policondensare.

Denumirea de *polimer de policondensare* se atribuie, în genere, oricărui compus macromolecular a cărui geneză s-ar putea datora unei reacţii de condensare. În exemplul ales, de sinteză a poliuretanilor, polimerul se realizează printr-o reacţie de poliadiţie:

$$n\ OCN-R-NCO + n\ HO-R'-OH \rightarrow \left[-HN-R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right]_n \qquad (3-1)$$

însă, acelaşi produs, se poate imagina rezultînd în reacţii de policondensare de tipul:

$$n\ HOOC-NH-R-NH-COOH + n\ HO-R'-OH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2n\ H_2O + \left[-HN-R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right]_n \qquad (3-2)$$

sau

$$n\ H_2N-R-NH_2 + n\ Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2n\ HCl + \left[-HN-R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right]_n \qquad (3-3)$$

Cu toate că din punct de vedere cinetic reacţiile de policondensare şi poliadiţie urmează în general aceeaşi schemă, în această parte vom avea în vedere reacţiile de policondensare propriu-zise, reacţii care implică interacţiunea dintre grupările funcţionale participante la proces. Se va păstra sistematizarea adoptată anterior [1774] privind sinteza polimerilor prin: *polimerizare, policondensare, poliadiţie.*

Chiar în cadrul procesului de policondensare se pune problema compartimentară pe diferite variante de desfăşurare a reacţiei. După V. V. K o r ş a k [1775] în funcţie de structura substanţelor de plecare şi de natura reacţiei, pot fi întîlnite următoarele variante:

— policondensarea de echilibru;

— policondensarea de neechilibru.

Prin *policondensare de echilibru* se înţeleg procesele cu viteze de reacţie şi constante de echilibru mici, caracterizate prin reversibilitatea transformării (de exemplu, poliesterificarea unui glicol cu un diacid).

Pentru *policondensarea de neechilibru* vor fi proprii viteze de reacţie şi constante de echilibru foarte mari, iar transformarea substanţelor iniţiale este ireversibilă, (de exemplu, obţinerea poliesterilor din cloranhidride şi bisfenoli).

Cu toate acestea se cunosc reacţii a căror viteză este mică, la care polimerul prin structura sa se comportă stabil, fapt caracteristic reacţiilor de policondensare ireversibile.

Scanned with OKEN Scanner

În literatura americană [1776] se menţionează clasificarea proceselor de policondensare funcţie de condiţiile în care are loc transformarea. Astfel, pot fi întîlnite reacţii care decurg

— la temperatură înaltă ($> 200\,°C$);
— la temperatură joasă ($< 100\,°C$).

La rîndul lor primele tipuri de reacţii pot fi reversibile sau ireversibile.

Această ultimă împărţire a proceselor de sinteză a polimerilor este mai raţională.

În sfîrşit, tratînd problema foarte general, un proces de policondensare poate fi definit ca suma unor reacţii ce conduc la compuşi macromoleculari pe calea interacţiunii chimice în trepte, între substanţe bi- sau polifuncţionale. În timpul policondensării, ca reacţie de substituţie, după fiecare act de interacţiune bimoleculară are loc dispariţia centrilor activi ai monomerilor [1777], prin centru activ înţelegîndu-se componenta structurală care participă la interacţiunea chimică, suferind modificările corespunzătoare. Schematic procesul de policondensare poate fi reprezentat astfel:

$$n\ a{-}A{-}a + n\ b{-}B{-}b \rightarrow a{-}[{-}A{-}B{-}]_n{-}b + (2n-1)\ ab \qquad (3-4)$$

sau dacă ambele grupe funcţionale aparţin aceleiaşi substanţe:

$$n\ a{-}A{-}b \rightarrow a{-}[{-}A{-}]_n{-}b + (n-1)\ ab \qquad (3-5)$$

unde: a, b sînt grupări funcţionale;

ab — compus micromolecular ce se elimină în timpul procesului.

Adresîndu-ne reacţiilor de condensare din chimia organică clasică, prin analogie vom întîlni procese de policondensare de tipul poliesterificării, polieterificării, poliamidării etc. Fiecare polimer se va caracteriza prin existenţa unei funcţii interne specifice care sudează unităţile structurale. În tabela 213 sînt prezentate cîteva tipuri de reacţii de condensare care stau la baza obţinerii compuşilor macromoleculari.

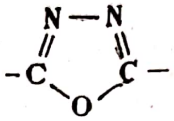
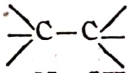
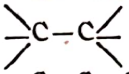
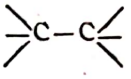
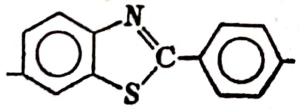
Tabela 213

Reacţii de condensare şi funcţiile interne caracteristice diferitelor tipuri de polimeri de policondensare [1775 ş.a]

Monomer A	Monomer B	Grupa funcţională internă	Substanţa micromoleculară eliminată	Tipul de polimer format
R—OH	R′—COOH	—O—CO—	H_2O	Poliester
R—OH	R′—COOR″	—O—CO—	R″OH	Poliester
R—OH	R′—COCl	—O—CO—	HCl	Poliester
R—Cl	R′—COONa	—O—CO—	NaCl	Poliester
R—OH	R′—OH	—O—	H_2O	Polieter
R—SH	R′—Cl	—S—	HCl	Politioeter
R—OH	R′—Cl	—O—	HCl	Polieter
R—NH_2	R′—COOH	—NH—CO—	H_2O	Poliamidă
R—NH_2	R′—COCl	—NH—CO—	HCl	Poliamidă
R—NH_2	R′—COOR″	—NH—CO—	R″—OH	Poliamidă

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 213 (continuare)

Monomer A	Monomer B	Grupa funcțională internă	Substanța micromoleculară eliminată	Tipul de polimer format
R—OH	R′—CH=O	—O—CH(|)—O—	H_2O	Poliacetal
$R—NH_2$	R′—OCOCl	—NH—CO—O—	HCl	Poliuretan
$R—NH_2$	$R′—SO_2Cl$	$—NH—SO_2—$	HCl	Polisulfonamidă
R—COOH	R′—COOH	—OC—O—CO—	H_2O	Polianhidridă
$R—NH_2$	R′—CH=O	—OC—NH—CH_2—	H_2O	Rășină ureoformaldehidică
$NH_2—NH_2$	R′—COOH	—OC—NH—NH—CO—	H_2O	Polihidrazidă
$NH_2—NH_2$	R—COOH, COOH		H_2O	Polioxadiazol
$NH_2—NH_2$	R′—CH=O	—NH—N=CH—	H_2O	Polihidrazonă
R—H	R′—Cl		HCl	Polihidrocarbură
$R—NH_2$	R′—CH=O	—N=CH—	H_2O	Polibază Schiff
R—Br	R′—Br		$MeBr_x$	Polihidrocarbură
R—C ≡ CH	Oxidant	—C=C—C=C—	H_2O	Poliacetilenă
R—H	Radical		R—H	Polihidrocarbură
$R—NH_2$, SH	R′—COOH, COOH		H_2O	Polibenztiazol

3.2. MONOMERII ÎN PROCESUL DE POLICONDENSARE

Ca reactanți, în procesul de policondensare se folosesc combinații care dispun de cel puțin doi centri de reacție în moleculă, concretizați prin grupări de atomi sau părți structurale capabile să participe la interacțiuni chimice.

Majoritatea monomerilor, respectiv substanțele de plecare în procesul de policondensare, au centri de reacție stabili numiți grupări funcționale. La mulți monomeri însă, centrii de reacție (cu caracter nestabil) apar în sistem în timpul desfășurării reacției, motiv pentru care asemenea combinații se cunosc ca reactanți cu funcționalitate „ascunsă" [1777].

Diversitatea și numărul centrilor activi (grupări funcționale, ioni, radicali) care pot fi atașați la aceeași moleculă monomeră, face posibilă participarea acestor substanțe atît la reacții inter- cît și intramoleculare. Evident că, funcție de tipul interacțiunii se vor diferenția produse ce constituie compuși macromoleculari sau cicluri de dimensiuni variabile [1].

Cît privește structura polimerului și caracterul procesului care îl generează, acestea sînt puternic influențate de funcționalitatea monomerilor. Astfel, plecînd de la substanțe bifuncționale se obțin polimeri liniari; este suficient ca în sistem să apară o componentă cu funcționalitate mai mare decît doi pentru ca structura polimerului rezultat să se schimbe radical.

Rezultă așadar, că în procesul de policondensare o caracteristică esențială o reprezintă funcționalitatea moleculară, respectiv numărul de grupări reactive care revin unei molecule de monomer. De menționat, că funcționalitatea unei molecule nu se datorește numai numărului grupelor funcționale de care dispune, ci numărului grupelor funcționale capabile să reacționeze în sistemul dat.

Spre a caracteriza sistemele bi- sau polifuncționale A. Ia. Drinberg [1778] introduce noțiunea de funcționalitate specifică f_{sp}, definită ca raportul între funcționalitatea moleculară (f) și masa moleculară a monomerului:

$$f_{sp} = f/M \quad \text{sau} \quad f_{sp} = f \cdot 100/M. \tag{3—6}$$

În tabela 214 sînt cuprinse funcționalitățile moleculare și specifice prezentate de Drinberg pentru diferite sisteme.

Tabela 214

Funcționalitatea unor monomeri de policondensare [1777]

Acidul	Alcoolul				
	Etilen glicol	Dietilenglicol	Glicerină	Pentaeritrită	Manită
	Funcționalitate moleculară				
Sebacic	2	2	3	4	6
Ftalic	2	2	3	4	6
Adipic	2	2	3	4	6
Maleic	2	2	3	4	6
Tricarbalilic (ac.propan-1,2,3-tricarboxilic)	3	3	4	5	7
	Funcționalitate specifică				
Sebacic	0,81	0,67	1,08	1,24	1,61
Ftalic	0,95	0,78	1,25	1,42	1,81
Adipic	1,08	0,88	1,36	1,61	1,90
Maleic	1,25	0,88	1,50	1,71	2,11
Tricarbalilic	1,44	1,10	1,60	1,71	—

Valoarea funcționalității specifice oferă indicații asupra mersului reacției de policondensare precum și asupra structurii sau proprietăților polimerilor formați, deși mărimile acestea nu se referă la funcționalitatea monomerilor de plecare ci la primele produse din procesul de policondensare [1779].

Scanned with OKEN Scanner

Mult mai utile sînt noţiunile de funcţionalitate medie a sistemului $\bar{f}$ [1777,1780] şi funcţionalitate efectivă sau medie gravimetrică f_w [1781] definite prin relaţiile:

$$\bar{f} = \frac{f_1N_1 + f_2N_2 + f_3N_3 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots} = \frac{\Sigma f_iN_i}{\Sigma N_i}, \qquad (3-7)$$

respectiv:

$$\bar{f}_w = \frac{\Sigma f_i^2N_i}{\Sigma f_iN_i},$$

unde: $f_1, f_2, f_3 \ldots$ reprezintă funcţionalitatea monomerilor 1, 2, 3, ...;
$N_1, N_2, N_3 \ldots$ — numărul de moli din monomerii 1, 2, 3, ...

Cele două mărimi operează îndeosebi la policondensările tridimensionale, fiind importante în stabilirea punctului de gelifiere sau în aprecierea statistică a gradului de policondensare.

W. H. Carothers [1] corelează funcţionalitatea monomerilor cu gradul de avansare al reacţiei şi valoarea medie a gradului de policondensare, stabilind expresia matematică ce stă la baza proceselor de policondensare.

Fie N_0 numărul moleculelor iniţiale de monomer de funcţionalitate f; numărul total de grupe funcţionale va fi N_0f. La timpul t, cînd reacţia a avansat pînă la un grad de desăvîrşire α, numărul de molecule din sistem va fi N.

Prin raportul $N_0/N = \bar{P}$ se notează gradul mediu de policondensare al produsului obţinut.

Pentru formarea unei molecule noi în sistem vor interacţiona două unităţi monomere, respectiv două grupe funcţionale. Se poate afirma că numărul total de grupe funcţionale reacţionate este de două ori mai mare decît numărul de molecule nou formate, adică $2(N_0-N)$.

Fracţia din grupele care au reacţionat este:

$$\alpha = \frac{2(N_0 - N)}{N_0f},$$

respectiv: (3—8)

$$\alpha = \frac{2N_0}{N_0f} - \frac{2N}{N_0f}.$$

Ţinînd seama de expresia gradului mediu de policondensare obţinem:

$$\alpha = \frac{2}{f} - \frac{2}{Pf}. \qquad (3-9)$$

Pentru cazul policondensării liniare, unde $f = 2$, „ecuaţia Carothers" (3—9) devine:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{P} \quad \text{sau} \quad \bar{P} = \frac{1}{1-\alpha}. \qquad (3-10)$$

Diversitatea monomerilor utilizaţi în reacţiile de policondensare impune sistematizarea acestora. Astfel, deosebit de utilă este împărţirea propusă de L. B. Sokolov [1777], ce are la bază mai multe criterii (tabela 215).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 215

Clasificarea monomerilor utilizaţi la policondensare [1777]

Caracteristica monomerilor	Exemple de monomeri
A. După numărul centrilor de reacţie	
Bifuncţionali	Glicoli, acizi dicarboxilici
Trifuncţionali	Glicerină, acid trimelitic
Tetrafuncţionali	Pentaeritrită, acid piromelitic
Polifuncţionali	Sorbitol etc.
B. După natura chimică a centrilor de reacţie	
Monomeri cu centri de reacţie:	
— grupe funcţionale;	Diizocianaţi, glicoli
— ioni;	Săruri anorganice
— radicali;	Biradicali
— monomeri cu funcţionalitate ascunsă.	Fenol + formaldehidă
C. După caracterul interacţiunii între centrii de reacţie din molecula monomerului	
Monomeri cu centri de reacţie:	
— interacţionabili, de acelaşi tip;	Biradicali, etilen glicol
— interacţionabili, diferiţi;	Aminoacizi, oxiacizi
— neinteracţionabili, de acelaşi tip;	Acizi dicarboxilici, diizocianaţi
— neinteracţionabili, diferiţi.	Aminoalcooli, monoclor anhidridele acizilor dicarboxilici.
D. După reactivitatea relativă a centrilor de reacţie	
Monomeri ce au, centri de reacţie:	
— independenţi, de aceeaşi reactivitate;	Diamine alifatice superioare
— independenţi, de reactivitate diferită;	Glicerină
— dependenţi cu aceeaşi reactivitate iniţială;	Fenilendiamină, benzidină.
— dependenţi, cu activitate iniţială diferită.	Diizocianaţi nesimetrici
E. După dispunerea centrilor de reacţie	
Monomeri care au centrii de reacţie dispuşi:	
— liniar;	Diamine alifatice liniare
— neliniar;	Derivaţi aminici ramificaţi
— specific.	Diaminobenzidină

Marea majoritate a monomerilor utilizaţi în procese de policondensare sînt purtători de grupe funcţionale dintre cele mai diferite: —COOH, —OH, —COCl, —NH_2, —COOR, —SH, etc. interacţiunea cărora permite obţinerea unei game foarte variate de polimeri (v. tabela 213).

Centrii de reacţie de natura ionilor sînt întîlniţi îndeosebi la sinteza polimerilor anorganici. Această problemă a fost tratată pe larg anterior [1774] şi nu va mai fi reluată.

În reacţiile de cuplare radicalică rolul centrilor de reacţie îl îndeplinesc radicalii liberi. Acest tip de reacţii — dat fiind mecanismul după care se desfăşoară — este mult mai apropiat de policondensare decît de polimerizare. Astfel, procesul este însoţit de eliminarea unor combinaţii micromoleculare, decurge în trepte, radicalii apar în timpul reacţiei după fiecare

Scanned with OKEN Scanner

etapă, produsele intermediare sînt stabile şi izolabile. În genere, acest tip de reacţii foloseşte radicali proveniţi din peroxizi [1775,1782] sau agenţi oxidanţi [1783] luaţi în cantităţi stoichiometrice. Rolul acestor substanţe este de a smulge un proton din molecula monomerului sau a oligomerilor intermediari şi de a genera centri de reacţie de natură radicalică.

În concordanţă cu clasificarea lui L. B. Sokolov (v. tab. 215 criteriul *C*), monomerii pot dispune de grupări funcţionale identice sau diferite. Astfel, monomerii cu două grupări funcţionale interacţionabile identice pot da combinaţii macromoleculare după schema generală:

$$n\ a-A-a \rightarrow a-[-A-]_n-a + (n-1)Z \qquad (3-11)$$

Z — reprezentînd combinaţia micromoleculară eliminată. Ca exemplu, se poate cita policondensarea glicolilor cu formare de eteri macromoleculari:

$$n\ HO-(CH_2)_x-OH \rightarrow HO-[-(CH_2)_x-O-]_n-H + (n-1)H_2O \qquad (3-11\,a)$$

Numărul monomerilor de acest tip este totuşi restrîns. Mult mai răspîndite sînt combinaţiile cu grupe funcţionale diferite, care participă în procese de omopolicondensare (aminoacizi, aminocloranhidride, oxiacizi):

$$n\ a-A-b \rightarrow a-[-A-]_n-b + (n-1)ab \qquad (3.12)$$

sau

$$n\ HO-(CH_2)_x-COOH \rightarrow H-[-O-(CH_2)_x-CO-]_n-OH + (n-1)H_2O$$

Se menţionează că, la reacţiile în care intervin astfel de combinaţii este asigurată echimolecularitatea grupărilor funcţionale, condiţie esenţială, după cum se va vedea, a proceselor de policondensare.

În reacţiile de tipul:

$$n\ a-A-a + n\ b-B-b \rightarrow a-[-AB-]_n-b + (n-1)ab$$

sau

$$nH_2N-(CH_2)_x-NH_2 + nHOOC-(CH_2)_y-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H-[-NH-(CH_2)_x-NH-CO-(CH_2)_y-CO-]_n-OH + (n-1)H_2O \qquad (3-13)$$

participă monomeri cu grupări funcţionale de acelaşi tip, însă neinteracţionabile. Din această categorie fac parte: diaminele, diacizii, diclor anhidridele etc.

În sfîrşit, ultima categorie de substanţe o reprezintă monomerii cu grupări funcţionale diferite, dar care nu pot da polimeri de omopolicondensare. Din această clasă fac parte aminoalcoolii.

Asupra proprietăţilor polimerilor de policondensare influenţează succesiunea grupărilor funcţionale în unităţile monomere. Astfel, poliamida obţinută din *p*-fenilendiamină şi acid tereftalic are o structură cristalină, dizolvîndu-se numai în acid sulfuric. Polimerul sintetizat din *m*-fenilen diamină şi acid izoftalic este amorf, solubil în dimetilformamidă, dimetil acetamidă sau în alţi solvenţi organici.

Analog, poli(etilentereftalatul), obţinut din acid tereftalic şi etilen glicol, prezintă o însemnată capacitate de cristalizare, spre deosebire de poli(etilenizoftalat) care este necristalizabil. Ultimul compus se sintetizează din etilen glicol şi acid izoftalic.

Scanned with OKEN Scanner

Aranjarea grupărilor funcţionale va determina şi reactivitatea lor reciprocă în procesele de policondensare, jenată uneori de împiedecări sterice. O astfel de comportare este specifică pentru compuşii aromatici. Îndeosebi la derivaţii *orto* substituiţi împiedicările sterice se pot datora fie unui substituent inert

fie deranjărilor spaţiale reciproce a celor două grupe.

Cel mai însemnat efect steric datorat unui substituent inert se remarcă la sistemele necoplanare, cînd dimensiunile acestuia îl determină să iasă în afara planului moleculei. A fost probat că distrugerea coplanarităţii de către substituenţi în combinaţiile aromate cu grupe carboxilice determină modificarea corespunzătoare a bazicităţii acestora [1784].

Împiedecările sterice reciproce ale grupărilor funcţionale pot determina atît modificarea reactivităţii acestora, cît şi direcţia de desfăşurare a procesului. De exemplu, la policondensarea combinaţiilor de tipul *o*-fenilendiaminei, apropierea între grupele funcţionale determină creşterea fracţiei de polimer ciclic, iar uneori conduce la dispariţia completă a policondensării liniare.

Combinaţiile tetrafuncţionale de natură aromată de tipul diaminobenzidinei sau dihidroxibenzidinei etc. sînt tipice pentru sinteza polimerilor

cu cicluri în catenă. Participarea lor în procesul de policondensare prezintă şi particularitatea că, în anumite condiţii, intră în reacţie ca substanţe bifuncţionale; drept urmare produsele ce se obţin vor fi polimeri liniari cu cicluri în catenă. Cel de al doilea monomer poate fi o combinaţie bifuncţională sau tetrafuncţională.

Sinteza unor astfel de polimeri va fi cuprinsă sub denumirea generală de *policiclizare*.

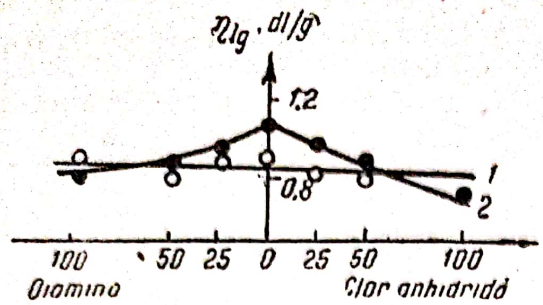


Fig. 180 Dependenţa viscozităţii logaritmice a polimerului (0,5 g/dl în H_2SO_4 la 25°) de raportul iniţial diamină/dicloranhidridă la policondensarea hexametilendiaminei cu:

1 — dicloranhidrida acidului tereftalic şi *2* — difluoranhidrida aceluiaşi acid, în sistemul CH_2Cl_2-apă [1785].

3.2.1. REACTIVITATEA GRUPĂRILOR FUNCŢIONALE

3.2.1.1. Reactivitatea monomerilor

Abordarea problemei reactivităţii grupelor funcţionale a monomerilor este de mare însemnătate dat fiind influenţa directă asupra modului de desfăşurare a procesului de policondensare. În multe situaţii viteza de desfăşurare a reacţiei sau însuşi gradul de policondensare vor fi dependente de capacitatea de reacţie a monomerilor. Schimbarea caracterului procesului este bine ilustrată în figura 180. Se poate vedea că la trecerea de la monomeri foarte activi (dicloranhidride), — în policondensarea interfacială — la unii mai puţin activi (difluoranhidride), curba dependenţei viscozităţii logaritmice a polimerului de raportul monomerilor se schimbă, apropiindu-se de comportarea specifică proceselor ce decurg în topitură [1785]. Valoarea maximă a masei moleculare, în acest caz, se obţine la un raport egal cu unitatea.

În aprecierea activităţii relative a monomerilor este necesar, în primul rînd, să se facă o diferenţiere între reactanţii cu structură alifatică şi aromată, de asemenea trebuie să se ia în consideraţie tipul sistemului în care decurge procesul. Prezenţa mai multor faze într-un sistem eterogen va influenţa evident caracterul reacţiei.

În general, reactivitatea unei grupări funcţionale va fi determinată de tipul radicalului la care este ataşată, respectiv de organizarea electronică a centrului activ.

Astfel, într-o reacţie de esterificare vom avea atacul nucleofil şi adiţia unui alcool la legătura dublă —C=O dintr-o grupare carboxil încheindu-se cu legarea acestuia la atomul de carbon [1785 *a*].

$$R-\overset{+}{C}(=O^-)-X + H-\ddot{O}-R' \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R'-\ddot{O}-H \\ R-\overset{+}{C}(=O^-)-X \end{array}\right] \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R' + H^+ + X^- \qquad (3-14)$$

unde: X=—OH; —Cl; —OR′ etc.

Atacul va fi cu atît mai eficace cu cît încărcarea pozitivă a carbonului din gruparea —C=O este mai mare; aceasta la rîndul său este dependentă de natura radicalului R şi a substituentului X.

La acelaşi radical hidrocarbonat R, prezenţa unui substituent X cu electronegativitate mai mare va polariza mai puternic legătura —C—X. Într-o serie de grupe funcţionale de natură acidă de tipul:

$$-COOH, -COCl, -COOR', -(CO)_2O,$$

electronegativităţile substituentului X se aşază în următoarea ordine:

$$-Cl > -COOH > -OH > -OR'.$$

Urmare acestui fapt, reactivitatea grupărilor de natură acidă faţă de gruparea alcoolică —OH, poate fi aranjată în seria:

$$-COCl > -(CO_2)_2O > -COOH > -COOR'$$

În cazul monomerilor bi- sau polifuncţionali de natură alifatică reactivitatea centrilor de reacţie este asemănătoare cu cea a substanţelor monofuncţionale corespunzătoare. Efectul dimensiunii restului hidrocarbonat (dimensiunea moleculei) asupra reactivităţii grupărilor funcţionale a fost observat numai la termenii inferiori ai unei serii omoloage. De la o anumită dimensiune a radicalului reactivitatea rămîne practic constantă. Cele de mai sus (v. tabela 216) se confirmă în cazul unei reacţii de esterificare între metanol şi acizi monocarboxilici dintr-o serie omoloagă [1785],

$$R-COOH + CH_3OH \xrightarrow{HCl} R-COOCH_3 + H_2O \qquad (3-15)$$

sau, în cazul unei reacţii de substituţie nucleofilă, între sodiu fenoxid şi alchil iodurile dintr-o serie omoloagă [1786]

$$C_6H_5-ONa + RI \xrightarrow{C_2H_5OH} C_6H_5-O-R + NaI \qquad (3-16)$$

Tabela 216

Reactivitatea relativă a grupelor funcţionale dintr-o serie omoloagă [1780]

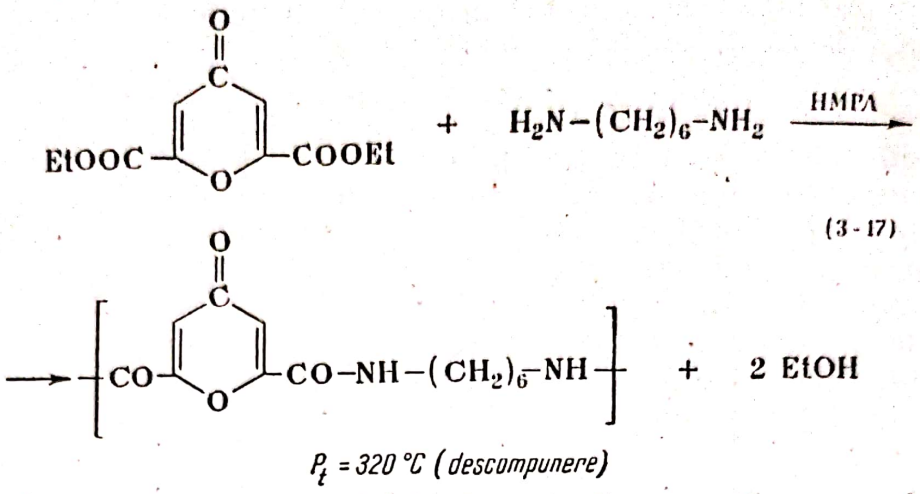
Radicalul R	Vitezele relative	
	Reacţia de esterificare	Reacţia de substituţie
CH_3	100	100
C_2H_5	22,0	91
n-C_3H_7	8,5	48
n-C_4H_9	8,2	49
n-C_5H_{11}	7,8	50
n-C_7H_{15}	7,5	—
n-C_8H_{17}	7,2	48
n-$C_{16}H_{34}$	7,1	—

Caracteristic pentru majoritatea monomerilor alifatici polifuncţionali este faptul că reactivitatea centrilor de reacţie este aceeaşi, iar viteza de interacţiune a celei de a doua grupe nu se modifică chiar dacă prima a reacţionat. În unele situaţii poate să apară o deosebire în reactivitatea centrilor de reacţie ataşaţi la aceeaşi moleculă de monomer (exemplu glicerina).

Într-o lucrare recentă N. Ogata şi colab. [1786 *a*] arată că, prezenţa unui heteroatom (O sau S) în poziţia α sau β din structura unui diester măreşte sensibil reactivitatea acestuia în substituţia nucleofilă.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel dietil chelidonatul formează cu diaminele un complex cu transfer de sarcină care trece ușor la poliamidă, în condiții relativ blînde (60 °C și în soluție de hexametilfosfotriamidă —HMPA) [1786 *b*].



(3-17)

P_t = 320 °C (descompunere)

Comportarea substanțelor inițiale de natură aromată se prezintă deosebit [1775]. În acest caz grupările reactive joacă și rol de substituenți — de un anumit ordin — ai nucleului benzenic, astfel că reactivitatea lor nu va mai putea fi simplu comparată cu cea a combinațiilor monofuncționale corespunzătoare. Modificarea reactivității centrilor de reacție (în cazul aril izocianaților, de exemplu) pare a se supune relației liniare a lui Hammett [1787, 1788]:

$$\lg (k_{subst}/k_0) = \rho\sigma, \qquad (3-18)$$

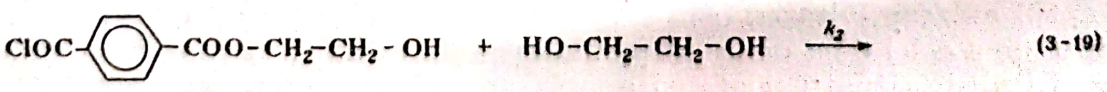
unde:

k_{subst} și k_0 sînt constantele de viteză corespunzătoare monomerului (aril izocianatului) substituit și nesubstituit;

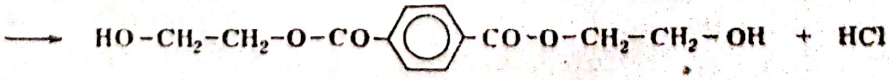
ρ — parametru caracteristic al reacției;

σ — constantă specifică pentru seria de monomeri considerată.

Monomerii bi- și polifuncționali din seria aromată se deosebesc de cei alifatici prin faptul că după ce o grupă funcțională a participat la reacție, reactivitatea celorlalte este mult mai scăzută. De exemplu, la policondensarea clorurii acidului tereftalic cu etilen glicol [1775, 1789], reacția primei grupe funcționale —COCl decurge cu o constantă de viteză mult mai mare decît interacțiunea celei de a doua grupe:



(3-19)



Studii amănunțite asupra reactivității grupelor funcționale sînt efectuate pentru diizocianați de natură aromată [1790—1793]. În reacția acestora cu glicolii se constată că prima grupă izocianică este în general mai reactivă decît cea de a doua [1794, 1795]. Prin introducerea acesteia din urmă în *meta-* sau *para-* se produce o influență asupra reactivității primului centru care sporește de aproape șase ori. Activarea reciprocă a grupelor izocianice se explică prin efectul lor inductiv. În favoarea acestui fapt pledează apropierea ca mărime a constantelor vitezelor de reacție ale *m-* și *p*-fenilen diizocianaților, de asemenea descreșterea reactivității unui aril izocianat ce dispune de un substituent de altă natură în *orto-* sau *para-* (tabela 217).

Tabela 217

Reactivitățile relative ale grupelor izocianice din diizocianați în reacția cu doi alcooli reprezentativi [1780]

Diizocianatul	Constantele relative de viteză			
	Etanol (*a*)		Butanol-1 (*b*)	
	k_1	k_1/k_2	k_1	k_1/k_2
m-fenilen	—	—	11	8,4
p-fenilen	—	—	7,7	9,2
4,4'-difenildimetan	2,3	3,2	2,4	2,9
2,6-toluilen	—	—	2,2	6,1
3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetan	—	—	0,41	2,4
2,4-toluilen	3,0	2,5	4,9	11,9
Duren	—	—	0,05	2,6
1,5-naftalen	2,7	3,5	—	—
1,3-xililen	0,20	2,5	—	—
1,4-xililen	0,18	1,9	—	—
5-*t*-butil-1,3-xililen	0,19	2,7	—	—
1,6-hexametilen	—	—	0,001	2,0
Fenilizocianat (referință)	(1)	—	(1)	—

(*a*) S-a lucrat la 30°C, în toluen și exces de etanol.
(*b*) S-a lucrat la 40°C, în toluen, cu trietilamină catalizator.

Astfel de substituenți, după natura lor, pot juca și rol de activatori ai reactivității. De pildă, în cazul 1-clor-2,4-fenilendiizocianatului, efectul electrono-acceptor al clorului determină o reactivitate mărită a grupelor izocianice, comparativ cu omologul nesubstituit. Este suficient să se compare în acest sens vitezele inițiale de reacție:

2,4-fenilendiizocianat; $k = 5,7 \times 10^{-4} s^{-1}$, [1790]
1-Clor-2,4-fenilendiizocianat; $k = 13,0 \times 10^{-4} s^{-1}$ [1790]

Substituenții din nucleul benzenic se manifestă de asemenea și prin împiedicări sterice. Efectul acestora se poate traduce printr-o diminuare a reactivității grupelor funcționale:

m-Fenilendiizocianat; $k = 6,0 \times 10^{-4} s^{-1}$, [1790]
2,4-Toluilendiizocianat; $k = 2,0 \times 10^{-4} s^{-1}$, [1790]

Scanned with OKEN Scanner

sau apare imposibilă interacţiunea centrilor activi îndeosebi cînd volumul substituentului este mare [1796].

De asemenea, efectul steric afectează simetric ambele grupe funcţionale (izocianice); în unele cazuri se poate chiar anula influenţa activatoare reciprocă a celor doi centri activi.

Împiedecările sterice devin foarte importante la policondensarea monomerilor *orto*-substituiţi (ex. *o*-fenilendiamină) îndeosebi cînd cel de al doilea monomer are şi el o geometrie complexă sau dispune de substituent cu volum însemnat. În această situaţie reactivitatea grupelor funcţionale este puternic influenţată de factorul steric.

Deosebirea între reactivitatea k_1 a primei grupe funcţionale şi a celei de a doua grupe (monomeri bifuncţionali) k_2, măsurată prin raportul acestor constante k_1/k_2, poate fi destul de mare şi cu origine diferită. Acest raport se denumeşte *grad de interacţiune al grupelor funcţionale* şi va exprima de fapt legităţile procesului de policondensare. O valoare mare a raportului atestă că în sistem există o combinaţie bifuncţională puţin reactivă, sau practic un monomer monofuncţional, incapabil de a genera compuşi macromoleculari.

L. B. Sokolov şi colaboratorii săi [1797, 1798] arată că din punct de vedere al sintezei macromoleculare un interes mai mare îl prezintă sistemele pentru care $k_1/k_2 < 1$, adică monomerii la care reactivitatea celei de a doua grupe este mai mare decît prima. Într-un asemenea sistem chiar la conversii cu mult sub 100% şi în condiţii de neechimolecularitate a monomerilor s-ar obţine polimeri cu mase moleculare mari. Pentru aceasta se impune utilizarea unor monomeri adecvaţi sau introducerea în sistem a unor catalizatori selectivi care să regleze activitatea grupelor funcţionale.

O metodă larg utilizată pentru reglarea activităţii monomerilor este cea de modificare a tipului grupărilor funcţionale. De exemplu, în sinteza poliamidelor se înlocuiesc dicloranhidridele acizilor bibazici cu difluoranhidridele acestora [1799].

În alte situaţii, folosirea catalizatorilor poate modifica atît reactivitatea funcţiunilor cît şi direcţia de desfăşurare a procesului. De exemplu, utilizarea acizilor carboxilici drept catalizatori în sinteza poliamidelor, din difluoranhidride şi diamine favorizează numai reacţia de creştere, fără a influenţa şi pe cea de întrerupere [1799]. În acelaşi proces, săruri de tipul: LiCl, LiBr, $LiNO_3$, $CaCl_2$ [1800] grăbesc reacţia difluoranhidridei cu amina bazică în defavoarea celei dintre difluoranhidridă şi amina fluorhidratată.

S-a observat, de asemenea, că schimbarea mediului de reacţie determină modificarea reactivităţii grupelor funcţionale. De exemplu, constanta vitezei de reacţie în condensarea *p*-nitroanilinei cu clorura de benzoil creşte de 10^3 ori dacă în locul benzenului se va utiliza ca mediu N, N'-dimetilacetamida.

Rezultate deosebit de interesante au fost obţinute de Sokolov şi alţii [1788] prin studiul influenţei urmelor de apă în reacţiile de condensare ce se produc în solvenţi organici. Astfel, viteza de acilare a anilinei cu halogen anhidride în medii ce conţin apă este mult mai mare decît în absenţa acesteia. (tabela 218).

Tabela 218

Dependența vitezei de interacțiune a difluoranhidridei acidului izoftalic cu anilina (k_a) și apa (k_b), de conținutul în apă al sistemului THF-apă la 25°C [1788]

Conținutul de apă, % vol.	$k_a \cdot 10^4$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.	$k_b \cdot 10^4$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.	k_a/k_b	Conținutul de apă, % vol.	$k_a \cdot 10^4$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.	$k_b \cdot 10^4$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.	k_a/k_b
0	13	—	—	25	310	0,47	660
6	38	0,17	220	40	700	0,63	1 110
10	76	0,31	250	50	1150	0,73	1 570

Acțiunea activatoare a apei a fost probată și în policondensări ce au loc în sisteme omogene apă-solvent organic. Autorii menționați realizează poliamide plecînd de la hexametilen diamină și difluoranhidrida acidului izoftalic în sistemul dioxan-apă. Experiențele au arătat că se obține un maxim al masei moleculare la un conținut de circa 10% apă în fază organică (fig.181), pentru ca la cantități mai mari de apă gradul de polimerizare să scadă mult. Această comportare este atribuită modificării capacității de dizolvare a mediului de reacție ca urmare a creșterii conținutului de apă.

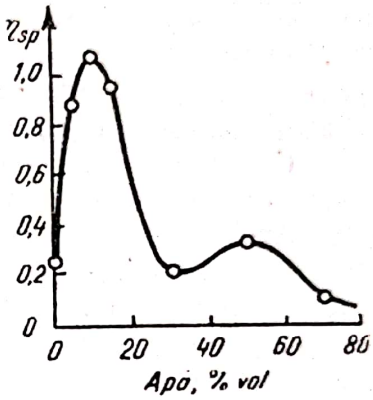


Fig. 181. Dependența viscozității specifice a poli(hexametilenizoftalamidei) (0,5 g/dl în H_2SO_4 la 25°C) de conținutul de apă în mediul de reacție: dioxan-apă [1788].

3.2.1.2. Reactivitatea grupelor funcționale ale lanțului crescător

În ultimă analiză reacția de policondensare se reduce la etapa de creștere a lanțului, fază în care reactivitatea grupărilor funcționale atașate catenelor macromoleculare prezintă o mare însemnătate. În cazul că reactivitatea acestor centri este independentă de lungimea lanțurilor, studiul cinetic al policondensării se poate rezuma la un singur tip de reacție; în caz contrar, se impune analiza procesului ca o sumă de $P-1$ reacții ce decurg cu viteză diferită, în care P reprezintă numărul de unități structurale. Cunoașterea capacității de reacție a grupărilor funcționale atașate intermediarilor din reacțiile de policondensare este de un real folos îndeosebi în interacțiunile cu caracter ireversibil; aici masa moleculară a polimerilor se stabilește numai pe baza datelor cinetice.

Este totuși destul de dificilă determinarea reactivității absolute a centrilor activi în condițiile desfășurării reacției atît pentru monomeri cît și la catenele macromoleculare. De cele mai multe ori se face apel la modele de substanțe monofuncționale, sau se efectuează calcule cinetice și statistice [1800 *a*] sau de orbitali moleculari [1801], stabilindu-se mărimi ce sînt în corelație cu activitatea monomerilor. O deficiență a metodelor utilizate rezidă în faptul că nu iau în considerare factori cum sînt: influența reciprocă a reactanților, influența polimerului format asupra monomerilor,

Scanned with OKEN Scanner

sau procedeele utilizate dispun de prea puţine informaţii referitor la distribuţia dimensională a lanţurilor în diferite stadii ale reacţiei [1800 *a*].

Pentru simplitate, la studiul policondensării se porneşte de la principiul emis de către P. J. Flory [2] al egalei reactivităţi a grupelor funcţionale, care constă în aceea că fiecare grupare este capabilă să reacţioneze cu alte grupări funcţionale cu aceleaşi constante cinetice, independent de faptul dacă ea aparţine structurii moleculei de monomer sau de polimer cu un grad de policondensare oarecare.

La baza acestui principiu stă ipoteza că datorită mobilităţii reduse a moleculelor mari numărul de ciocniri între centrii activi (determinat aici de difuzia grupărilor terminale prin rearanjarea catenelor) este ridicat, înainte ca ei să migreze la o nouă poziţie în care să întîlnească un alt partener de reacţie. Descreşterea mobilităţii ca urmare a dimensiunilor catenare schimbă distribuţia în timp a ciocnirilor efectuate de o grupă funcţională oarecare, însă nu modifică sensibil viteza medie a acestor ciocniri ; (probabilitatea de interacţiune este sensibil mărită).

Global cele două fenomene se contrabalansează astfel încît, reactivitatea centrilor activi nu este influenţată [1804].

Argumente experimentale vin în sprijinul principiului enunţat arătînd că pentru substanţe mono- şi polifuncţionale de natură alifatică, capacitatea de reacţie a centrilor activi depinde de lungimea lanţului hidrocarbonat numai în cazul termenilor inferiori ai seriei omoloage ; ea rămîne practic neschimbată în cazul grupelor funcţionale ataşate unor lanţuri suficient de lungi [1802, 1804] (tabela 219).

Tabelul 219

Dependenţa vitezei de reacţie de lungimea catenei monomerului [1802].

1. $H-(CH_2)_n-COOH + CH_3-OH \xrightarrow{HCl;\ 20°C} H-(CH_2)_n-COOCH_3 + H_2O$
2. $H-(CH_2)_n-COOH + C_2H_5-OH \xrightarrow{HCl;\ 25°C} H-(CH_2)_n-COOC_2H_5 + H_2O$
3. $HOOC-(CH_2)_n-COOH + 2\ C_2H_5-OH \xrightarrow{HCl;\ 25°C} C_2H_5-OCO-(CH_2)_n-COOC_2H_5 + 2\ H_2O$
4. $H-(CH_2)_n-COOC_2H_5 + KOH \xrightarrow{50°C} H-(CH_2)_n-COOK + C_2H_5-OH$
5. $H-(CH_2)_n-I + C_6H_5-ONa \xrightarrow{30°C} H-(CH_2)_n-OC_6H_5 + NaI$
6. $H-(CH_2)_n-I + C_6H_5-CH_2-ONa \xrightarrow{30°C} H-(CH_2)_n-O-CH_2-C_6H_5 + NaI$

Numărul grupelor metilenice n	Viteza de reacţie, % faţă de viteza de reacţie a primului membru din seria omoloagă					
	Reacţia					
	1	2	3	4	5	6
1	100	100	—	100	100	100
2	91	69,2	100	64	22,0	8,9
3	48	33,9	145	32	8,5	2,7
4	49	33,7	140	34	8,2	2,5
5	50	33,6	130	37	—	—
6	—	—	122	33	7,8	—
7	—	—	—	34	7,5	2,5
8	48	33,9	—	—	7,2	2,5
9	—	33,8	—	—	—	—
10	—	34,4	—	—	7,1	2,6

Scanned with OKEN Scanner

Concluzii similare se desprind şi din investigaţiile efectuate de către W. Kern şi colaboratorii săi [1803] asupra reacţiei dintre oligometilenglicoli,

$$HO-(CH_2)_m-OH \qquad (m = 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10)$$

şi oligooxietilenglicoli

$$HO-(CH_2-CH_2-O-)n-H \qquad (n = 1, 2, 3, 4, 6)$$

cu fenil izocianat în dioxan la 25 °C (tabela 220)

Tabela 220

Constantele (k_{II}) vitezelor de reacţie între oligometilenglicoli şi oligooxietilenglicoli (0,1 mol/l) cu fenilizocianat (0,2 mol/l) în dioxan la 25°; catalizator trietilamină [1803]

Conc. catalizator, mol/l	$10\ k_{II}(mol^{-1} \cdot l \cdot min^{-1})$						
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$		
0,02	0,48	0,50	0,49	0,48	0,50		
0,05	1,29	—	1,30	—	1,30		
	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	$m = 6$	$m = 9$	$m = 10$
0,02	0,48	0,45	0,48	0,50	0,48	0,48	0,48
0,05	1,29	—	1,27	—	—	—	— 1,25

Se observă că viteza de interacţiune a reactanţilor dintr-o serie omologă rămîne practic constantă începînd cu un anumit termen suficient de mare.

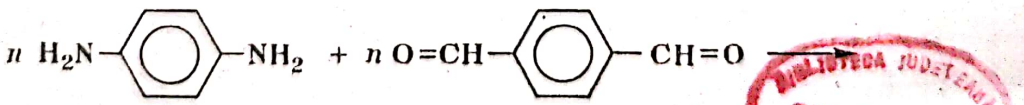
Principiul emis de Flory a fost verificat în numeroase cercetări asupra sistemelor de policondensare, probîndu-se valabilitatea sa în situaţiile ce satisfac următoarele cerinţe:

— polimerul se află într-o soluţie adevărată;

— grupele funcţionale în discuţie se găsesc în condiţii similare în ceea ce priveşte vecinătatea altor grupe sau interacţiuni sterice;

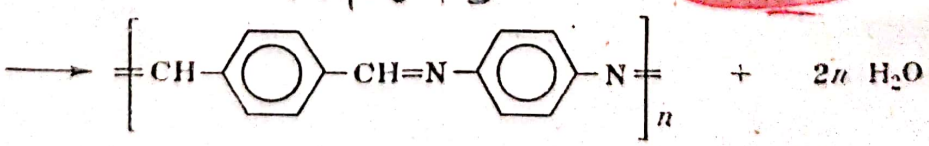
— viscozitatea sistemului are o astfel de mărime încît îndepărtarea produselor micromoleculare de reacţie care determină instalarea echilibrului nu este împiedicată.

În ultima vreme sînt citate procese de policondensare în care principiul independenţei reactivităţii grupelor funcţionale de gradul de polimerizare nu este respectat. Un exemplu în acest sens îl constituie reacţiile de obţinere a polimerilor cu legături duble conjugate în catenă [1805, 1806].



(3-20)

BIBLIOTECA JUDEŢEANĂ „GH. ASACHI" IAŞI
351.679



Comportarea acestora este similară celei întîlnite de numeroşi cercetători la polimerizarea acetilenei şi a derivaţilor săi [1807, 1808], în care gradul mediu de polimerizare al produselor obţinute este coborît. Fenomenul se explică pe seama prezenţei legăturilor duble conjugate şi a delocalizării electronilor π de-a lungul lanţului macromolecular.

Se impune precizarea că în stabilirea reactivităţii grupelor funcţionale, atît ale monomerilor cît şi ale oligomerilor crescători, se va avea în vedere tipul procesului de policondensare în care aceşti centri sînt implicaţi (în faza gazoasă, la interfază, în soluţie etc). În anumite situaţii reactivitatea poate fi influenţată de factori cum sînt viteza de difuzie, absorbţia monomerilor, solubilitatea etc.

3.3. TERMODINAMICA PROCESELOR DE POLICONDENSARE

3.3.1. GRADUL MEDIU DE POLICONDENSARE [1809]

O reacţie de policondensare se poate reda simplu prin interacţiunea a două grupări funcţionale, de exemplu la poliesterificare:

$$[-COOH] + [-OH] \rightleftharpoons [-COO-] + [H_2O] \qquad (3-21)$$

Presupunînd că în reacţie participă cîte un mol din fiecare grupă funcţională, la echilibru în sistem vor exista $(1-\alpha)$ grupări carboxil şi $(1-\alpha)$ grupări hidroxil; se vor forma α moli de noi legături de tipul —COO— şi n_H moli de substanţă micromoleculară.

Fiind o reacţie de echilibru, se poate scrie egalitatea:

$$K = \frac{[-COO-][H_2O]}{[-COOH][-OH]} = \frac{\alpha \cdot n_H}{(1-\alpha)^2}, \qquad (3-22)$$

unde: K este constanta de echilibru; α — gradul de desăvîrşire al reacţiei.

Rezolvînd relaţia (3—22) în raport cu α se obţin valorile:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\frac{n_H}{K} + 2 \pm \sqrt{\frac{n_H^2}{K^2} + \frac{4n_H}{K}}}{2}. \qquad (3-23)$$

Cum α nu poate lua valori mai mari decît unitatea, în faţa radicalului se adoptă semnul minus şi se obţine:

$$\alpha = \frac{\frac{n_H}{K} + 2 - \sqrt{\frac{n_H^2}{K^2} + \frac{4n_H}{K}}}{2}. \qquad (3-23a)$$

Scanned with OKEN Scanner

Între gradul de polimerizare și gradul de desăvîrșire al reacției a fost stabilită relația (3—10), în care:

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1-\alpha},$$

prin înlocuirea lui α rezultă:

$$\overline{P}_n = \frac{2\frac{K}{n_H}}{\sqrt{1+\frac{4K}{n_H}}-1}, \qquad (3-24)$$

dacă $K/n_H \gg 1$, atunci

$$\overline{P}_n = \sqrt{\frac{K}{n_H}}. \qquad (3-25)$$

Trebuie menționat că relația (3—25) este proprie sistemelor în care există o echivalență între grupele funcționale. Ea se complică destul de mult pentru situațiile de neechivalență.

Dependența între gradul de policondensare mediu, constanta de echilibru și conținutul în produse micromoleculare exprimat de relația (3—25) este redat grafic în figura 182. Se poate remarca că masa moleculară a polimerului este cu atît mai mare cu cît este mai mică concentrația în produs micromolecular, pentru aceeași constantă de echilibru.

De asemenea, pentru a obține din compuși bifuncționali un polimer cu masă moleculară mare în cazul unor valori reduse ale constantei K este necesară îndepărtarea minuțioasă din sistem a combinației micromoleculare.

Logaritmînd și derivînd relația (3—25) în raport cu $1/T$ se obține:

$$\frac{\partial \ln P_n}{\partial(1/T)} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial \ln K}{\partial(1/T)} - \frac{\partial \ln n_H}{\partial(1/T)}\right]. \qquad (3-25a)$$

Constanta de echilibru este dată de expresia:

$$\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S = -RT\ln K. \qquad (3-26)$$

Se poate vedea ușor că în reprezentarea grafică $\ln K - 1/T$ se obține o linie dreaptă a cărei pantă dă variația de entalpie.

În condițiile în care concentrația apei este constantă, relația logaritmică (3—25) devine:

$$\frac{\partial \ln P_n}{\partial(1/T)} = -a\Delta H, \qquad (3-27)$$

unde: a este constantă și ΔH — variația de entalpie în timpul procesului.

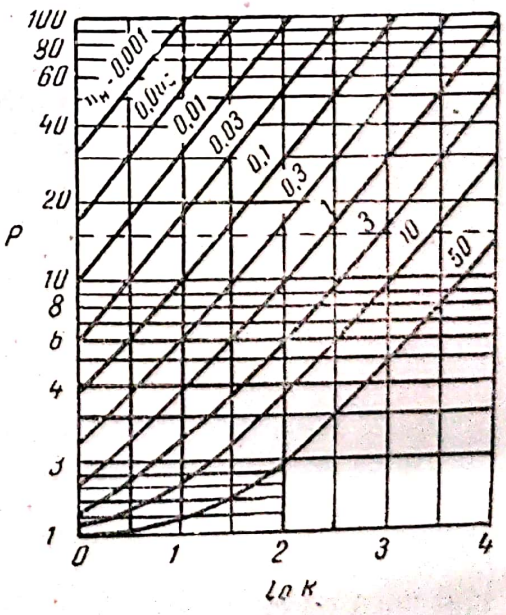


Fig. 182. Dependența gradului de policondensare de constanta de echilibru, la diferite concentrații de produs micromolecular în sistem [1777].

Formarea polimerilor de policondensare în topitură este însoțită de un efect termic exoterm ($\Delta H < 0$) [1810—1812] ceea ce conduce la ideea că masa moleculară a polimerului obținut astfel este mai mare cu cît temperatura este mai joasă [1810, 1813].

Cu toate acestea, cercetări efectuate asupra policaproamidei [1812, 1814] au arătat că masa moleculară a acesteia crește cu temperatura. Acest efect este corelat cu valoarea ridicată a căldurii de vaporizare a apei din topitura de nylon 6, care prevalează efectul exoterm al reacției de formare a poliamidei. Se vede deci, că modificarea activității apei cu temperatura are o influență mai mare asupra gradului de policondensare decît schimbarea valorii constantei de echilibru cu temperatura.

Considerînd policondensarea în raport cu formarea vaporilor de apă, procesul apare endoterm ($\Delta H = 11{,}5$ kcal/mol) dacă în locul concentrației n_a a apei se va lua presiunea de vapori.

3.3.2. CONSTANTA DE ECHILIBRU

S-a arătat la reacția de policondensare că activitatea grupelor funcționale nu se modifică pe măsură ce procesul avansează. Cu toate acestea în anumite situații principiul egalei reactivități nu este respectat ceea ce are repercusiuni asupra valorii constantelor de echilibru din fiecare treaptă a etapei de creștere.

F. Wiloth [1815] și P. H. Hermans [1816] afirmă că, constanta de echilibru K scade pe măsură ce conținutul de apă din sistem crește, explicația constînd în faptul că în relațiile cinetice se utilizează concentrația apei în locul activității.

Reacția de policondensare a ε-caprolactamei este suficient de complicată; cu toate acestea echilibrele referitoare la catena macromoleculară ori la monomerul ciclic se pot reda astfel:

$$\begin{aligned} M_1 + M_1 &\overset{K_2}{\rightleftharpoons} M_2 + H_2O \\ M_1 + M_2 &\overset{K_3}{\rightleftharpoons} M_3 + H_2O \\ M_1 + M_n &\overset{K}{\rightleftharpoons} M_{n+1} + H_2O \end{aligned} \qquad (3-28)$$

H. Yumoto și N. Ogata [1817] au arătat că valorile lui K_2 sînt mai mici decît cele ale lui K, iar acestea scad cu creșterea conținutului de apă, apropiindu-se de valoarea medie a lui K_2. Explicația a fost dată de aceiași autori [1817]. Constantele de echilibru devin mai mari pe măsură ce lungimea catenei crește, prin urmare, constanta K de echilibru devine mai mică cu cît gradul de policondensare este mai redus și aceasta deoarece conținutul de monomer și oligomer crește. Diferența dintre constantele de echilibru arată că reactivitatea grupelor funcționale terminale nu este identică, în special în cazul oligomerilor.

Scanned with OKEN Scanner

A. B. Meggy [1818] a stabilit relaţiile pentru coeficienţii de activitate ai apei şi polimerului în sistemul apă-ε-caprolactamă, gradul de policondensare al polimerului fiind determinat de echilibrul:

$$x\text{-Mer} + y\text{-Mer} = (x + y)\text{-Mer} + H_2O$$

$$K_1 = \frac{[H_2O][(x + y)\text{-Mer}]}{[x\text{-Mer}][y\text{-Mer}]}. \qquad (3-29)$$

Experimental a fost găsit că policondensarea nu se desfăşoară pînă la o conversie totală, aproximativ 5—10% din lactamă rămîne în sistemul la echilibru. Lactama poate fi considerată ca fiind în echilibru cu acidul 6-aminohexanoic, potrivit relaţiei:

$$K_2 = \frac{[\text{Lactamă}][\text{Apă}]}{[\text{Acid 6-aminohexanoic}]}. \qquad (3-30)$$

Dar lactama este în echilibru şi cu polimerul:

Lactamă + x-Mer = $(x + 1)$-Mer

$$K_3 = \frac{[(x + 1)\text{-Mer}]}{[\text{Lactamă}][x\text{-Mer}]}. \qquad (3-31)$$

Pentru rezolvarea acestor relaţii se impun ipotezele:

— valoarea lui K_1 (relaţia (3—29) la orice temperatură este aceeaşi indiferent de valorile lui x sau y, inclusiv x sau $y = 1$ (ceea ce corespunde principiului lui F l o r y asupra echivalenţei reactivităţii tuturor grupelor funcţionale) şi

— în prezenţa unui diluant, dacă a_2 este activitatea întregului polimer, iar m_x este fracţia molară a x-merului din polimer, atunci, activitatea x-merului va fi $a_2 m_x$.

Să admitem că activitatea apei din sistem este a_1, cea a polimerului a_2, a lactamei a_3, iar gradul de policondensare este „n”. Activitatea x-merului va fi $\frac{a_2\left(1-\frac{1}{n}\right)^{X-1}}{n_X^2}$ a y-merului $\frac{a_2\left(1-\frac{1}{n}\right)^{Y-1}}{n_Y^2}$ iar a $(x + y)$-merului $\frac{a_2\left(1-\frac{1}{n}\right)^{X+Y-1}}{n^2}$

Înlocuind în (3—29) rezultă:

$$K_1 = \frac{a_1 n(n-1)}{a_2}. \qquad (3-32)$$

Fracţia molară a monomerului $(x = 1)$ din polimer este $1/n^2$. Deci:

$$K_2 = a_1 \cdot a_3 \cdot n^2/a_2. \qquad (3-33)$$

Raportul $(x + 1)$-mer/x-mer $= (n - 1)/n$, ceea ce conduce la:

$$K_3 = \frac{(n-1)}{n \cdot a_3}. \qquad (3-34)$$

Ultimele trei relaţii (3—32)—(3—34) nu sînt independente. Relaţia (3—32) se obţine prin înmulţirea egalităţilor (3—33) cu (3—34):

$$K_1 = K_2 \cdot K_3.$$

Scanned with OKEN Scanner

Compoziția sistemului considerat poate fi scrisă prin fracții molare după cum urmează:

$$N_1 = \frac{\text{Moli apă}}{\text{Moli apă + Moli de unități}};$$

$$N_2 = \frac{\text{Moli de unități ca polimer}}{\text{Moli apă + Moli de unități}}; \qquad (3-35)$$

$$N_3 = \frac{\text{Moli de unități ca lactamă}}{\text{Moli apă + moli de unități}}.$$

Dar $N_1 + N_2 + N_3 = 1$. (3—35 *a*)

Din ecuația G i b b s -D u h e m rezultă:

$$N_1\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1}\right)_T + N_2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2}\right)_T + N_3\left(\frac{\partial \ln a_3}{\partial N_3}\right)_T = 0. \qquad (3-36)$$

Prin înlocuirile și transformările corespunzătoare, din ecuațiile ce definesc constantele de echilibru se obține:

$$(N_1 + N_2)\left(\frac{\partial \ln \nu_1}{\partial N_1}\right)_T = -\frac{N_2}{K_1}\left(\frac{\partial \bar{K}_1}{\partial N_1}\right)_T - \frac{N_3}{K_3}\left(\frac{\partial \bar{K}_3}{\partial N_1}\right)_T, \qquad (3-37)$$

$$(N_1 + N_2)\left(\frac{\partial \ln \nu_2}{\partial N_1}\right)_T = -\frac{N_1}{K_1}\left(\frac{\partial \bar{K}_1}{\partial N_1}\right)_T - \frac{N_3}{K_3}\left(\frac{\partial \bar{K}_3}{\partial N_1}\right)_T. \qquad (3-38)$$

În aceste relații s-a notat:

$\nu_1 = a_1/N_1$, $\nu_2 = a_2/N$ iar $\bar{K}_1$ și $\bar{K}_2$ reprezintă constantele aparente de echilibru definite prin:

$$\bar{K}_1 = (N_1/N_2)\bar{P}_n(\bar{P}_n - 1) \text{ și } \bar{K}_3 = (\bar{P}_n - 1)/\bar{P}_n \cdot N_3. \qquad (3-39)$$

Valorile lui ν_1 și ν_2 pot fi evaluate prin integrare grafică.

Valoarea constantelor reale de echilibru K_1 este dată de relația:

$$K_1 = \frac{a_1/N_1}{a_2/N_2}\bar{K}_1 \quad \text{sau} \quad K_1 = \frac{\nu_1}{\nu_2}\bar{K}_1. \qquad (3-40)$$

Deși K_1 scade cu creșterea conținutului de apă, ea păstrează o valoare constantă la o temperatură dată. Astfel, la 253,5 °C, $K_1 = 379$.

Să urmărim variația constantei de echilibru în cazul unei reacții de poliesterificare. Considerînd principiul egalei reactivități satisfăcut, procesul reversibil de obținere a polietilentereftalatului (PET) se poate reprezenta astfel:

$$E + E \underset{k'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z + G$$

unde:

$$E = -COO-CH_2-CH_2OH;$$
$$Z = -COO-CH_2-CH_2-OOC-; \qquad (3-41)$$
$$G = HO-CH_2-CH_2-OH.$$

Reacţia de policondensare constă în interacţiunea dintre grupa hidroxil a restului terminal 2-hidroxietilesteric şi legătura esterică a unui alt rest terminal 2-hidroxietilesteric, cu eliminare de etilen glicol şi formarea unui oligomer superior. Reacţia inversă este cea de degradare glicolitică, constînd din interacţiunea unei funcţiuni esterice din lanţul macromolecular cu gruparea hidroxil a glicolului.

Termodinamica acestui proces de echilibru a fost studiată amănunţit de către G. C h a l l a [1819] care a exprimat constantele de viteză (k şi k') precum şi constanta de echilibru K funcţie de elementele ce intervin într-o reacţie simplă dintre o singură grupă hidroxil şi o singură legătură esterică.

Pentru simplificare autorul notează cu litere mici, corespunzătoare celor mari din schema de mai sus, concentraţiile produselor şi respectiv ale reactanţilor. Se poate scrie astfel viteza reacţiei de formare a glicolului:

$$\frac{dg}{dt} = ke^2 - 4k'gz, \qquad (3-42)$$

unde:

g este concentraţia de etilen glicol liber;

e — concentraţia grupelor finale de 2-hidroxietilester ($-COO-CH_2-CH_2-OH$);

z — concentraţia grupelor etilen diesterice ($-COO-CH_2-CH_2-OOC-$);

k — constanta vitezei de policondensare;

k' — constanta vitezei de glicoliză.

Viteza reacţiei directe este dată de termenul ke^2, deoarece o moleculă de glicol se poate obţine prin reacţia între oricare din grupele hidroxil şi orice legătură esterică aparţinînd unui compus ce conţine drept grupă finală 2-hidroxietil esterul. Viteza reacţiei inverse aparţine termenului $4k'gz$, întrucît reacţia între oricare grupă etilen diesterică şi glicol poate avea loc în patru moduri echivalente.

În condiţii de echilibru, $dg/dt = 0$, ecuaţia (3—42) devine:

$$K = \frac{k}{k'} = \left(\frac{4zg}{e^2}\right) \qquad (3-43)$$

sau

$$K = \frac{4Z_eG_e}{E_e^2}, \qquad (3-44)$$

în care: Z_e, G_e, E_e reprezintă numărul de moli sau de echivalenţi din combinaţiile prezente în sistem la echilibru.

Notînd cu U_0 numărul de moli de unităţi structurale pe gram probă şi introducînd mărimea α_e ce reprezintă fracţiunea din grupele finale iniţiale ce au reacţionat la echilibru, se obţine:

$$\alpha_e = (2U_0 - E_e)/2U_0, \qquad (3-45)$$

sau

$$E_e = (1 - \alpha_e)2U_0. \qquad (3-46)$$

Scanned with OKEN Scanner

Potrivit schemei de reacţie (3—41) Z reprezintă jumătate din numărul de grupe finale E care au reacţionat, aşa încît

$$Z_e = \frac{2U_0 - E_0}{2} = \alpha_e U_0. \qquad (3-47)$$

Mărimea G_e este dată de:

$$G_e = G_0 + 1/2(E_0 - E_e) \qquad (3-48)$$

unde G_0 este numărul de moli adăugaţi înainte ca tubul de reacţie să fie sudat (reacţia fiind condusă într-un tub de sticlă).

Gradul de policondensare este definit prin relaţiile:

$$\bar{P}_n = \frac{2U_0}{E_0} = \frac{1}{(1-\alpha)}, \qquad (3-49)$$

unde α — este gradul de desăvîrşire al reacţiei.
În cazul în care adaosul iniţial de glicol q este definit prin raportul

$$q = \frac{G_0}{U_0}, \qquad (3-50)$$

se poate ajunge la egalitatea:

$$G_e = (q - \alpha_e - \alpha)U_0, \qquad (3-51)$$

prin compararea relaţiilor (3—46), (3—49) şi (3—50). Final, din ecuaţiile (3—46), (3—47) şi (3—51) înlocuite în (3—44) se obţine:

$$K = \frac{e(q + \alpha_e - \alpha)}{(1-\alpha_e)^2}. \qquad (3-52)$$

Cunoscînd condiţiile iniţiale (α şi q) şi cu ajutorul datelor analitice se poate calcula gradul de desăvîrşire al reacţiei la echilibru α_e. Prin înlocuirea mărimilor α, q şi α_e în ecuaţia (3—52) se obţine constanta de echilibru la policondensare.

Autorul [1819] urmăreşte modificarea valorii constantei de echilibru K la diferite grade de desăvîrşire ale reacţiei. Pentru sistemul considerat la temperatura de 262,0 °C constanta de echilibru creşte cu creşterea gradului de desăvîrşire al reacţiei, de asemenea cu gradul de policondensare (fig. 183).

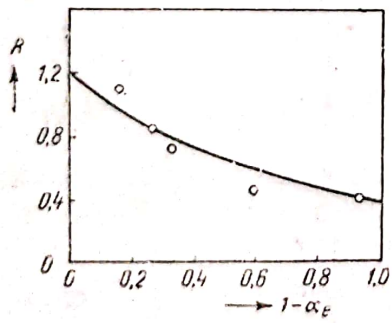


Fig. 183. Constanta de echilibru, K, la 262,0 °C funcţie de $1 - \alpha_e$ [1819].

Influenţa temperaturii asupra mărimii lui K pare a fi de mică importanţă (tabela 221).

Aplicarea relaţiilor termodinamice

$$\Delta H = RT^2 d\ln K/dT,$$
$$\Delta S^\circ = d(RT\ln K)/dT. \qquad (3-53)$$

conduce la $\Delta H = -2$ kcal/mol şi $\Delta S^\circ = -5$ cal/grad.mol.

Pe baza studiului efectuat G. Challa [1819] dovedeşte, că în cazul procesului de ob-

Tabela 221

Condiţiile de echilibru la policondensare [1819]

Temp. °C	$\overline{G_e/U_0}$	$\overline{E_e/2U_0}$	$\overline{\alpha_e}$	K
	Condiţii iniţiale ($q = 0$; $\alpha = 0{,}05$)			
282,0	0,346		0,40	0,38
254,0	0,373		0,42	0,47
223,0	0,383		0,43	0,51
195,0	0,400		0,45	0,59
		$q = 0$;	$\alpha = 0{,}55$	
254,0	0,119		0,67	0,73
223,0	0,118		0,67	0,73
		$q = 0{,}021$;	$\alpha = 0{,}669$	
262,0	0,088	0,280	0,732	0,86
		$q = 0{,}165$;	$\alpha = 0{,}970$	
262,0	0,033	0,146	0,84	1,1

ţinere a PET, principiul egalei reactivităţi nu se aplică. Aceste rezultate vin să completeze datele obţinute de H. M. Koepp şi H. Werner [1820] şi alţi autori [1821].

În afara studiilor directe de echilibru, condiţiile din starea de echilibru au fost investigate în mod indirect prin stabilirea distribuţiei masei moleculare [1822, 1823], determinarea heterogeneităţii moleculare [1824] sau studii privind punctul de gelifiere a răşinilor alchidice [1825] ori a inactivităţii aparente a grupelor hidroxil din răşinile alchidice [1826].

Datele obţinute arată că principiul reactivităţii identice al grupelor funcţionale nu este general aplicabil. Din acest motiv se impune o mare atenţie în utilizarea acestui principiu la toate sistemele de polimeri, precum şi selecţionarea atentă a compuşilor model pentru testarea reactivităţii grupelor funcţionale.

3.3.3. FORMAREA CICLURILOR

În sistemele de policondensare, în afara echilibrului monomer-polimer, va trebui să se ţină seama şi de echilibrul care există între polimer şi oligomerii ciclici, sau chiar între monomerul ciclic şi monomerul liniar.

Potrivit datelor din literatură [1816, 1827, 1828] în sinteza unor polimeri conţinutul de oligomeri ciclici variază între 2—11%, funcţie de stabilitatea termodinamică a acestora. O indicaţie a stabilităţii ciclurilor este dată de căldura de combustie ΔH a compuşilor de acest tip [1819].

Reluînd relaţiile (3—29) şi (3—30) care exprimă echilibrul de policondensare, respectiv echilibrul între monomerul ciclic şi monomerul liniar, din raportarea lor se poate obţine expresia :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{lactamă}][x\text{-mer}][y\text{-mer}]}{[\text{Ac.6-aminohexanoic}][(x+y)\text{-mer}]}. \qquad (3—54)$$

Pentru simplitate vom nota M_c = [lactamă]; M_L = [acidul 6-aminohexanoic] (monomerul liniar), $K_2 = K_M$.
Atunci,

$$\frac{K_M}{K_1} = \frac{M_c[x\text{-mer}][y\text{-mer}]}{M_L[(x+y)\text{-mer}]}. \qquad (3-54\ a)$$

Din distribuţia cea mai probabilă a maselor moleculare se poate stabili concentraţia monomerului liniar: $M_L = N_0(1-\alpha)^2$, în care N_0 reprezintă concentraţia de unităţi monomere la stadiul iniţial al procesului. Fiind vorba de substanţe bifuncţionale se poate demonstra uşor că produsul [x-mer] [y-mer] $= N_0^2\ (1-\alpha)^2$, în ipoteza echivalenţei concentraţiei grupărilor funcţionale, iar $(x+y)$-mer $= N_0\alpha$; în care x-mer şi respectiv y-mer reprezintă cîte o grupă funcţională din unităţile monomere ce interacţionează; $(x+y)$-mer reprezintă funcţia nou apărută după fiecare act de interacţiune.

Substituind noile valori în expresia (3—54 *a*) se ajunge la egalitatea:

$$\frac{K_m}{K_1} = \frac{M_c}{\alpha}. \qquad (3-55)$$

De aici se degajă ideea că, la echilibru, concentraţia în monomer va trebui să crească cu gradul de desăvîrşire al reacţiei sau cu masa moleculară. Totuşi, acest lucru nu se întîmplă, deoarece K_1 scade cu creşterea concentraţiei de apă [1816]. Real, M_c variază puţin cu masa moleculară a polimerilor cînd aceasta este cuprinsă între valori moderate şi grade de polimerizare mari. Referitor la polimerizarea ε-caprolactamei, căldura de polimerizare dedusă din modificarea echilibrului cu temperatura a fost de 4,5—5 kcal/mol [1814, 1829].

Problemele teoretice care privesc formarea ciclurilor în timpul policondensării au fost dezvoltate de către W. H. Stockmayer şi alţii [1777], care ajung la concluzia că apariţia unor astfel de compuşi depinde de diluţie.

Plecînd de la monomeri de tipul a—A—b sau de tipul a—A—a şi b—B—b, se pot forma prin policondensare atît polimeri liniari cît şi oligomeri ciclici.

De exemplu, oxiacizii sau aminoacizii prin încălzire, alături de poliesteri sau poliamide vor da şi lactone sau lactame conform schemei:

$$n\ \mathrm{HO{-}R{-}COOH} \overset{k_1}{\underset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H{-}(O{-}R{-}CO{-})_nOH} + (n-1)\ \mathrm{H_2O}$$
$$\mathrm{n\ R}\begin{cases}\mathrm{C=O}\\ \mathrm{O}\end{cases} + n\ \mathrm{H_2O} \qquad (3-56)$$

Competiţia între cele două tipuri de reacţii este determinată în primul rînd de dimensiunile ciclului ce se poate forma, precum şi de structura moleculei de monomer sau de geometria acesteia.

În omopolicondensarea unui ω-hidroxiacid $HO-(CH_2)_x-COOH$, cînd numărul de grupe metilenice este mai mic decît patru, ceea ce ar conduce prin reacţii intramoleculare la cicluri cu mai puţin de cinci termeni, reacţia dominantă va fi cea de ciclizare (tabela 222). De la un număr de grupe

Tabela 222

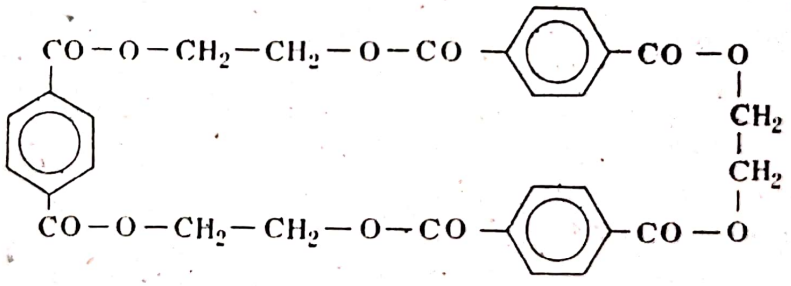
Produsele de omopolicondensare ale ω-hidroxiacizilor
$HO-(CH_2)_x-COOH$ [1780]

Hidroxi acidul	x	Dimensiunea posibilă a ciclului	Produsul
α	1	3	Dimer ciclic
β	2	4	Dehidratare la acid acrilic
γ	3	5	γ-Butirolactonă
δ	4	6	δ-Valerolactonă, ceva polimer în echilibru.
ε	5	7	ε-Caprolactonă, ceva polimer, echilibrul deplasat spre polimer.
ω	>5	8	Numai polimer liniar

metilenice mai mare decît cinci, apare tendința de formare a polimerilor liniari, deoarece ciclurile cu șase, șapte sau mai mulți termeni sînt mai puțin stabile.

O comportare asemănătoare poate fi întîlnită și la omopolicondensarea aminoacizilor.

Din cele de mai sus rezultă că, pentru ca ciclizarea să aibă loc este necesar ca ciclurile formate să nu conțină mai mult de cinci sau șase termeni. Cu toate acestea, în unele cazuri au fost izolate cicluri cu un număr mai mare de termeni [1830, 1830*a*] produșii fiind denumiți curent oligomeri ciclici. De exemplu, în sinteza PET au fost izolate cicluri cu următoarea structură [1831]:



Asemenea oligomeri de tipul dimerilor, trimerilor sau chiar al tetramerilor se află în echilibru cu polimerii liniari.

Se pare că doi factori determină formarea ciclurilor:

— distanța dintre grupele funcționale;

— stabilitatea intrinsecă a ciclului format.

Distanța sau numărul de atomi dintre grupele funcționale, fie că aparțin monomerilor de tipul a—A—b, fie celor de tipul a—A—B—b (rezultate din reacția monomerilor a—A—a și b—B—b) va determina probabilitatea ciocnirii acestor grupe și închiderea ciclurilor. Cunoscînd că reacția de policondensare este de ordinul II, iar cea de ciclizare intramoleculară de ordinul I, concurența dintre ele în procesul de policondensare a fost dată

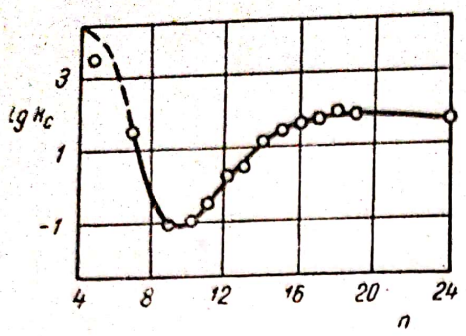


Fig. 184. Dependența constantei de ciclizare lg k_c de numărul termenilor din ciclul n, la policondensarea ω-hidroxiacizilor [2].

prin constanta k_c [2], care semnifică raportul între constanta vitezei de ciclizare și cea a vitezei de policondensare.

$$\frac{k_2 C}{k_1 C^2} = k_c/C. \qquad (3-57)$$

În figura 184 se dă dependența lg k_c de numărul membrilor din ciclu n (care reflectă scăderea constantei de ciclizare de la ciclurile cu cinci termeni la cele cu nouă termeni).

După cum s-a menționat, factorul de bază care imprimă sensul reacției îl constitue tensiunea ciclului format. Cel mai puțin tensionat este ciclul cu șase termeni, tensiunile celor cu cinci și respectiv cu șapte termeni sînt și ele destul de mici ceea ce permite și apariția acestora, cu o oarecare probabilitate.

Ciclurile cu mai puțin de cinci termeni sînt puternic tensionate, urmare a deformării unghiurilor de valență dintre atomii de carbon pînă la valori de 60° și respectiv 90°, ceea ce le micșorează mult stabilitatea.

Pentru ciclurile cu 8—15 atomi de carbon comportarea este determinată de împiedecările sterice. În astfel de structuri, s-a observat pe modele că în conformațiile pe care le adoptă ciclurile spre a evita eclipsarea, atomii de hidrogen sînt dirijați spre interior unde sferele de interacțiune de tip Van der Waals au tendința să se interpătrundă. Cu cît dimensiunea ciclului crește cu atît va fi mai mare numărul atomilor de hidrogen dirijați către interior. La cicluri cu peste 15 atomi de carbon, jumătate din atomii de hidrogen sînt forțați spre interior dar spațiul de care dispun este suficient pentru ca să nu interfere și să nu apară tensiuni. Se poate spune, că există o creștere a instabilității ciclurilor pornind de la cei cu nouă termeni la cei cu 12 termeni pentru ca apoi ele să devină stabile.

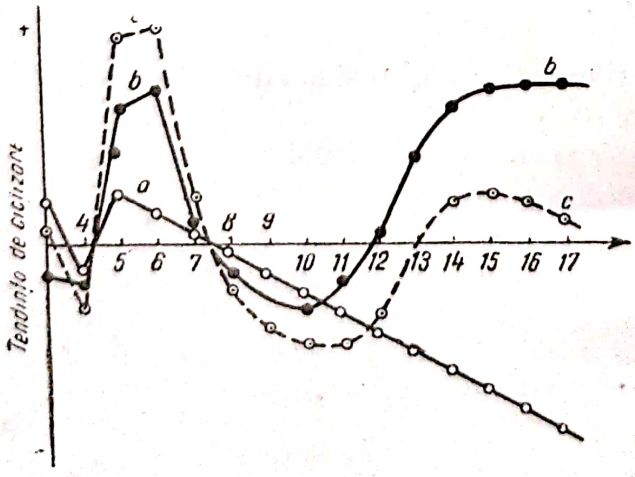


Fig. 185. Reprezentarea schematică a factorilor ce determină formarea ciclurilor:

a — distanța între grupele funcționale; *b* — tensiunea din ciclu; *c* — suma celor două (valorile numerice indică dimensiunea ciclului) [1780].

Totuşi, probabilitatea mai mică de formare a ciclurilor cu peste 15 termeni se explică prin distanţa mare dintre grupele funcţionale ce ar trebui să interacţioneze în acest scop.

R. W. Lenz [1780] a imaginat o reprezentare schematică a influenţei tuturor factorilor asupra tendinţei de formare a ciclurilor (fig. 185).

Din punct de vedere practic se poate acţiona în sensul diminuării proceselor de ciclizare prin :

— Creşterea concentraţiei reactanţilor ceea ce micşorează cantitatea de compuşi ciclici formaţi deoarece probabilitatea reacţiilor intermoleculare devine mai mare decît cea a reacţiilor intramoleculare (v. relaţia 3—57). Rezultatele obţinute de către T. Wieland şi H. Determan [1832] (fig. 186) confirmă această teză. Ei constată că la omopolicondensarea ε-aminocaproilclorurii cu creşterea concentraţiei monomerului cantitatea de produse ciclice scade.

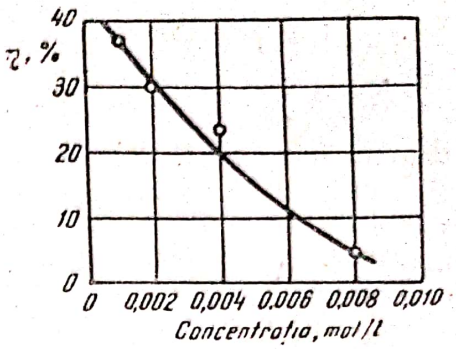


Fig. 186. Dependenţa cantităţii de produse ciclice de concentraţia în ε-aminocaproilclorură din sistemul de reacţie [1832].

— Cu coborîrea temperaturii de reacţie, formarea polimerilor liniari este favorizată, deoarece, comparativ cu procesul de ciclizare, energia de activare implicată în reacţiile intermoleculare este mai mică.

3.4. CINETICA PROCESELOR DE POLICONDENSARE

Cu conceptul independenţei reactivităţii grupelor funcţionale de masa moleculară, tratarea cinetică a proceselor de policondensare este mult simplificată. Odată însă cu apariţia şi dezvoltarea noilor domenii de sinteză în procese de neechilibru, s-au semnalat contradicţii între informaţiile experimentale dobîndite din studiul acestor reacţii şi teoria generală dezvoltată pe baza explorării cazurilor de policondensare reversibilă. O atare situaţie face deosebit de dificilă formularea unei scheme cinetice a tot cuprinzătoare. În cele ce urmează însă, aspectele teoretice ale policondensării, mecanismul de formare al compuşilor macromoleculari, vor fi dezvoltate cu precădere pe exemple alese dintre procesele de echilibru — poliesterificare, poliamidare — făcîndu-se referiri, acolo unde este posibilă o astfel de generalizare, şi la reacţiile ireversibile.

Despre policondensare, în general, se poate afirma că are la bază interacţiunea dintre grupele funcţionale aparţinînd atît monomerilor cît şi lanţurilor macromoleculare crescătoare. În desfăşurarea unor astfel de procese trebuie delimitate trei etape [1798] : formarea centrilor de reacţie : — creşterea catenei şi întreruperea catenei a căror prezenţă este în corelaţie cu natura reactanţilor şi particularităţile sistemelor în cauză.

Scanned with OKEN Scanner

3.4.1. STADIILE ELEMENTARE ALE PROCESULUI DE POLICONDENSARE (1798)

Formarea centrilor de reacție. După cum a fost deja arătat (§ 3.2) la mulți dintre monomerii utilizați în procesele de policondensare grupările reactive sînt creiate chiar în sinteza substanțelor respective, încît nu se mai poate vorbi de etapa de formare a centrilor de reacție. Energia de activare și mecanismul după care decurge această fază a procesului nu diferă esențial de creșterea catenei macromoleculare.

Alteori însă, la policondensarea monomerilor cu centri de reacție „nestabili", odată cu dezvoltarea catenei, în același mediu are loc și generarea grupărilor reactive. În asemenea situații prima etapă a procesului nu trebuie omisă în studiul legilor policondensării.

Formarea centrilor de reacție poate fi reversibilă sau ireversibilă:

$$M \xrightarrow{k'} n; \quad M \overset{K'}{\rightleftharpoons} n \tag{3—58}$$

unde:

M este monomer; n — centru de reacție; k' și K' sînt constantele de viteză și de echilibru ce caracterizează reacțiile de mai sus.

Considerînd funcționalitatea monomerului ca fiind f, iar acest act are loc cu participarea unei substanțe I, reacțiile (3—58) se vor transcrie:

$$M + fI \xrightarrow{k'} f.n; \quad M + f.I \overset{K'}{\rightleftharpoons} f.n. \tag{3—58a}$$

Nu este exclus ca simultan cu formarea centrilor de reacție să aibă loc și separarea diferitelor subproduse.

Vitezele ce caracterizează interacțiunile de tip (3—58 *a*) sînt următoarele:

$$\frac{dn}{dt} = k'f[M][I]; \quad \frac{dn}{dt} = k'f[M][I] - k'[n]. \tag{3—59}$$

Etapa de formare a centrilor de reacție este des întîlnită în procesele de polieterificare, sau în genere la policondensarea radicalică.

Pentru reacțiile de polirecombinare, V. V. Korsak și colaboratorii săi [1833] apreciază că în prima fază se obțin radicalii liberi de monomer ca rezultat al interacțiunii acestora cu radicalii proveniți din descompunerea inițiatorilor (peroxizi). În faza doua, monomer-radicalii formați se recombină pentru a da dimeri. În continuare procesul se poate imagina ca decurgînd asemănător cu participarea de această dată a dimerilor, trimerilor etc:

$$I_2 \longrightarrow 2R\cdot$$

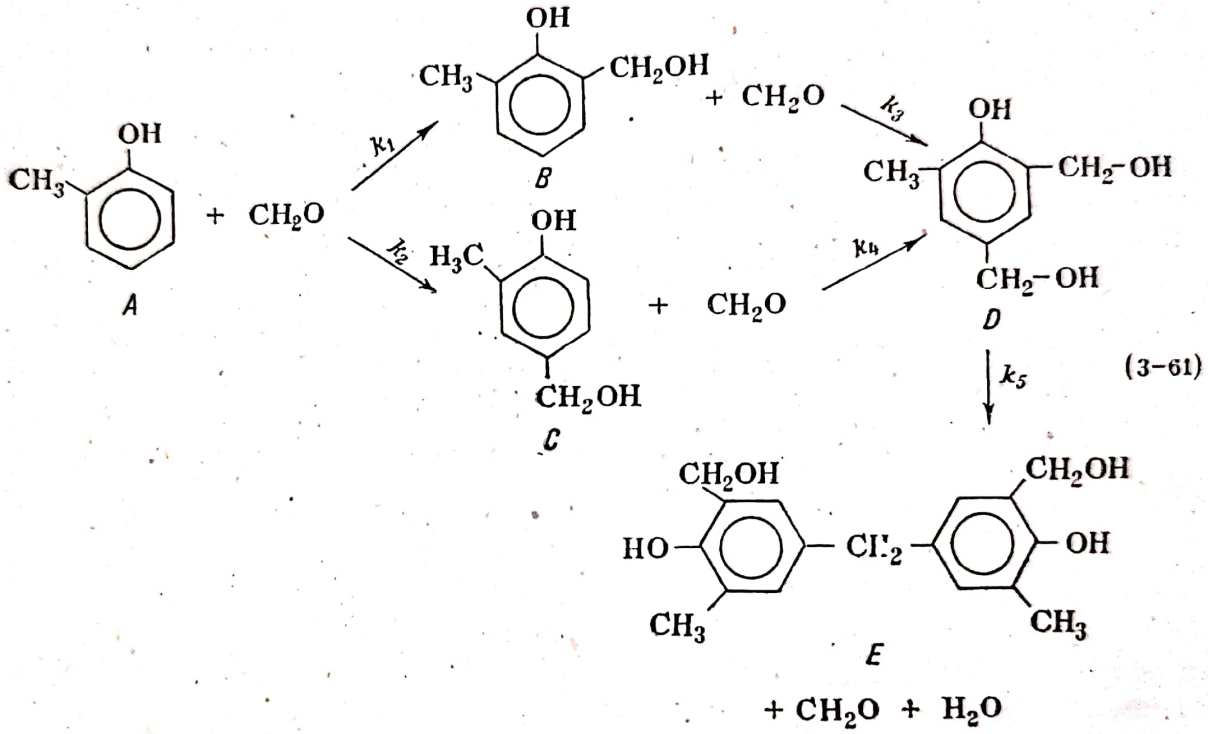
$$R\cdot + H-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H \longrightarrow R-H + H-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\cdot \tag{3—60}$$

$$H-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\cdot + \cdot\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H \longrightarrow H-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H, \text{ etc}$$

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie reţinut că în sisteme cum este cel de recombinare etapa de formare a centrilor de reacţie (radicalii) este faza determinantă a procesului de care va trebui să se ţină seama în studiul cinetic, respectiv la stabilirea vitezei de reacţie.

În literatura de specialitate sînt citate exemple de policondensare cu participarea monomerilor cu funcţionalitate „ascunsă". Astfel, G. Schiemann şi E. Hartman [1834] în baza studiilor cinetice efectuate asupra condensării *o*-crezolului cu aldehida formică, arată că centrii de reacţie apar după interacţiunea celor doi reactanţi. În primul stadiu se obţin derivaţi mono şi dimetilolici:



(3-61)

Formarea fiecărui produs este caracterizată printr-o anumită constantă de viteză:

$$k_1 = 12{,}6 \times 10^{-5}\ \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1};$$

$$k_2 = 11{,}4 \times 10^{-5}\ \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1};$$

$$k_3 = 18{,}0 \times 10^{-5}\ \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1};$$

$$k_4 = 8{,}4 \times 10^{-5}\ \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1};$$

iar modificarea în timp fiind prinsă în diagrama din figura 187.

Cu toate acestea, interacţiunea fenolilor cu aldehida formică se poate uşor încadra în sistemele cu monomeri ce au grupări funcţionale stabile.

Creşterea lanţului macromolecular. Principala particularitate a etapei de creştere a lanţului constă în aceea că interacţiunea dintre grupele funcţionale are loc total independent; fiecare act al procesului nu depinde de cel anterior şi nu influenţează desfăşurarea următoarelor acte. Este important

Scanned with OKEN Scanner

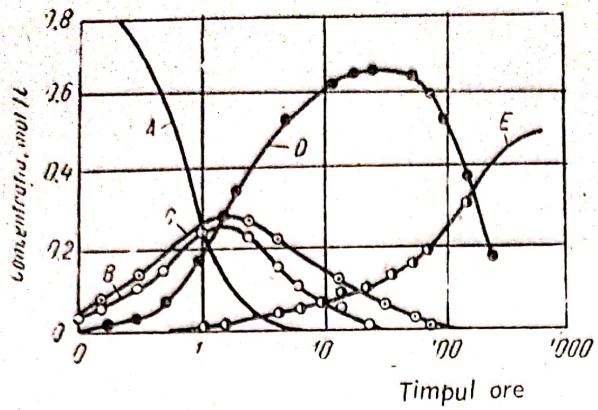


Fig. 187. Variația în timp a cantității *o*-crezolului și a produselor intermediare în policondensarea acestuia cu formaldehida [1834].

de subliniat, că, aici lanțul se formează numai material, absentînd lanțul cinetic. Aceasta face posibilă izolarea intermediarilor după fiecare reacție elementară ca produse stabile.

Dat fiind că principiul echivalenței reactivității grupelor funcționale se aplică în majoritatea cazurilor de policondensare, se poate afirma că, în această etapă pot avea loc cu aceeași probabilitate atît reacții între monomeri și polimeri cu diferite grade de policondensare, cît și interacțiuni între grupele funcționale ale oligomerilor. Deși procesul de creștere a lanțului are un caracter statistic [2], de fiecare dată la reacțiile elementare vor participa doi centri activi.

Schematic stadiul de creștere se poate reprezenta ca proces reversibil:

$$n + n \overset{K''}{\rightleftharpoons} Z\,;\quad n_A + n_B \overset{K''}{\rightleftharpoons} Z, \qquad (3-62)$$

sau ireversibil:

$$n + n \overset{k''}{\longrightarrow} Z\,;\quad n_A + n_B \overset{k''}{\longrightarrow} Z,$$

cu următoarele viteze de consum a grupărilor funcționale:

$$-\frac{dn}{dt} = k''n^2 \quad \text{și} \quad -\frac{dn}{dt} = k''n_A n_B. \qquad (3-63)$$

În această schemă Z reprezintă legătura (funcția) internă a polimerului format.

În general, aceste reacții decurg prin intermediul unor stări moleculare intermediare active care presupun existența ionilor. Structurile ionice ale formelor de tranziție sînt deosebit de importante pentru procesele de policondensare. Cunoașterea lor permite elucidarea diferitelor aspecte referitor la cinetica reacțiilor, rolul solventului, al catalizatorilor, influența *p*H-ului sau a structurii monomerilor asupra capacității lor de reacție [1834*a*].

O altă caracteristică a etapei de creștere a lanțului în procesul de policondensare este faptul că, după fiecare interacțiune numărul grupărilor funcționale din sistem se micșorează. Această particularitate nu se cunoaște în polimerizări unde după fiecare act centrele active se regenerează. În asemenea condiții ne putem ușor imagina de ce la policondensare se formează la început polimeri de masă moleculară joasă și numai pe măsură ce reacția avansează, se obțin produse cu grad de policondensare ridicat.

Nu trebuie neglijat faptul că simultan cu policondensarea în sistem au loc și procese de scindare a lanțurilor. Aceasta înseamnă că fără deplasarea echilibrului chimic spre formarea polimerului s-ar ajunge foarte repede la o

Scanned with OKEN Scanner

conversie limită cînd cea mai mare parte a grupelor funcţionale încă nu s-au consumat [1834 *a*]. Din această cauză în procesele de policondensare este deosebit de important ca în faza de creştere să se acţioneze asupra echilibrului chimic prin scoaterea din sistem a produselor micromoleculare; tehnologic aceasta se realizează prin ridicarea temperaturii, efectuarea reacţiei în soluţie distilînd continuu solventul, sau se lucrează la vid înaintat. Uneori, se adoptă reactoare de construcţie specială unde polimerul se formează în straturi subţiri, din care se elimină uşor, în condiţiile de lucru, componentele de masă moleculară joasă.

Stadiul de dezvoltare al lanţului în procesele de policondensare determină multe din caracteristicile polimerului: masa moleculară, compoziţia, structura, distribuţia unităţilor monomere în cazul copolimerilor şi altele. Aceasta face deosebit de utilă studierea şi cunoaşterea continuă a mecanismului etapei de creştere.

Întreruperea creşterii lanţului. Cauzele care determină întreruperea creşterii lanţului pot fi foarte diferite. În procesele ireversibile această etapă constă în dezactivarea centrilor de reacţie [1798]:

$$n + X \xrightarrow{k'''} Y; \quad -\frac{dn}{dt} = k'''nX \qquad (3-64)$$

unde: X este adaosul monofuncţional ce provoacă dezactivarea;

Y — centrul de reacţie dezactivat.

Pentru procesele reversibile se poate spune că întreruperea (real are loc oprirea) creşterii lanţului are loc datorită reversibilităţii reacţiei (atingerea echilibrului chimic).

V. V. Korşak şi alţii [1835] fac o delimitare între reacţiile de oprire şi cele de întrerupere a dezvoltării catenei. În primul caz centrul de reacţie îşi păstrează activitatea sa chimică (nu este dezactivat), însă de cele mai multe ori nu mai posedă mobilitatea necesară pentru a interfera cu alte grupări active. Reacţia de întrerupere presupune dezactivarea completă a centrilor de reacţie, fapt ce face imposibilă reluarea procesului. Principial, în asemenea situaţii creşterea masei moleculare nu mai are loc.

V. V. Korşak şi colab. [1835] comentează cauzele care determină încetarea dezvoltării lanţului macromolecular. Oprirea creşterii catenei este atribuită în special unor factori de natură fizică fără a exclude pe cei de natură chimică:

— de exemplu, o viscozitate ridicată a mediului determină micşorarea vitezei de difuzie a centrilor de reacţie, respectiv a vitezei de reacţie;

— consumarea catalizatorului datorită volatilităţii sale, sau a antrenării lui cu substanţele micromoleculare îndepărtate din sistem;

— ecranarea centrilor de reacţie ataşaţi catenelor macromoleculare datorită conformaţiei acestora în solvenţi răi;

— neechivalenţa între grupările funcţionale implicate în proces, ca urmare a excesului unuia dintre reactanţi. Disproporţia între centrii de reacţie este posibilă chiar de la dozarea monomerilor sau poate să apară pe parcursul

Scanned with OKEN Scanner

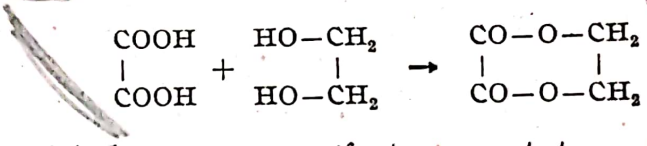
procesului prin antrenarea reactantului mai volatil odată cu produsele secundare de reacţie. Evident că, în asemenea cazuri policondensarea se opreşte după consumarea monomerului aflat în cantitate mai mică, în acest caz lanţurile macromoleculare vor avea la capete grupări funcţionale identice neinteracţionabile [1777].

Întreruperea creşterii catenei are drept cauze factori de natură chimică ce pot fi grupaţi în : procese de blocare a centrilor activi cu substanţe micromoleculare şi de modificare chimică a grupelor funcţionale.

Acţiunea „stabilizatoare" a substanţelor monofuncţionale este deosebit de importantă din punct de vedere al reglării masei moleculare a polimerilor şi va fi tratată separat. Reacţiile de modificare chimică a grupelor funcţionale sînt foarte variate şi au drept efect imediat modificarea raportului de echivalenţă a centrilor de reacţie din sistemul de policondensare.

Reacţiile de modificare a grupelor funcţionale pot fi :

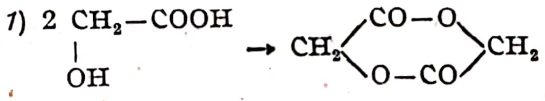
— Reacţii de ciclizare. De exemplu, la policondensarea acidului oxalic cu etilen glicolul probabilitatea de a forma cicluri este mult mai mare decît policondensarea liniară propriu-zisă.



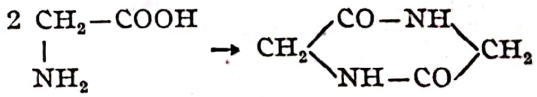
(3—65)

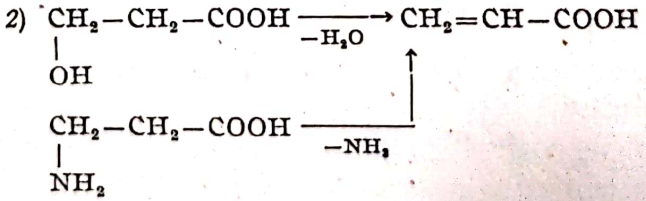
Cauzele unor astfel de procese au fost prezentate anterior.

— Oxiacizii sau aminoacizii pot suferi reacţii de deshidratare (desaminare) sau reacţii de ciclizare inter- şi intramoleculare, cu formare de compuşi nesaturaţi, cicluri lactonice sau lactamice etc. [1836].

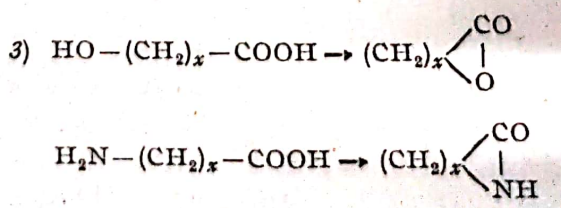


ori





(3—66)



pentru $2 < x < 5$

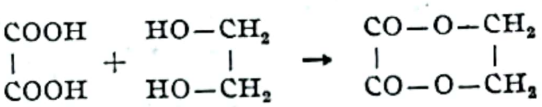
procesului prin antrenarea reactantului mai volatil odată cu produsele secundare de reacţie. Evident că, în asemenea cazuri policondensarea se opreşte după consumarea monomerului aflat în cantitate mai mică, în acest caz lanţurile macromoleculare vor avea la capete grupări funcţionale identice neinteracţionabile [1777].

Întreruperea creşterii catenei are drept cauze factori de natură chimică ce pot fi grupaţi în : procese de blocare a centrilor activi cu substanţe micromoleculare şi de modificare chimică a grupelor funcţionale.

Acţiunea „stabilizatoare" a substanţelor monofuncţionale este deosebit de importantă din punct de vedere al reglării masei moleculare a polimerilor şi va fi tratată separat. Reacţiile de modificare chimică a grupelor funcţionale sînt foarte variate şi au drept efect imediat modificarea raportului de echivalenţă a centrilor de reacţie din sistemul de policondensare.

Reacţiile de modificare a grupelor funcţionale pot fi :

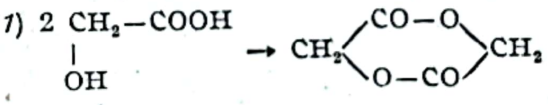
— Reacţii de ciclizare. De exemplu, la policondensarea acidului oxalic cu etilen glicolul probabilitatea de a forma cicluri este mult mai mare decît policondensarea liniară propriu-zisă.



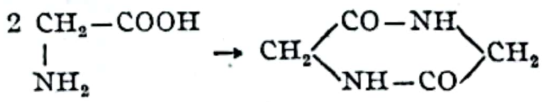
(3—65)

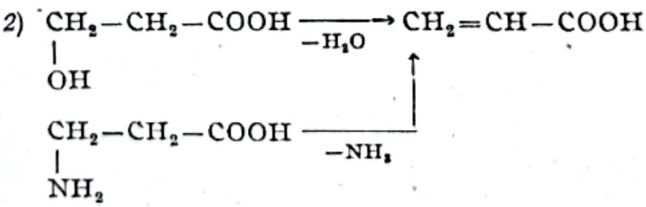
Cauzele unor astfel de procese au fost prezentate anterior.

— Oxiacizii sau aminoacizii pot suferi reacţii de deshidratare (desaminare) sau reacţii de ciclizare inter- şi intramoleculare, cu formare de compuşi nesaturaţi, cicluri lactonice sau lactamice etc. [1836].

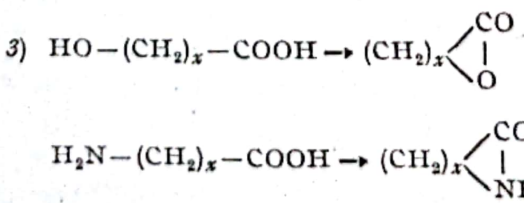


ori





(3—66)



pentru $2 < x < 5$

Scanned with OKEN Scanner

Asemănător, glicolii se deshidratează sau reacţionează cu acetaldehida formînd cicluri acetalice [1837].

$$HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{} [CH_2=CH-OH] \rightarrow CH_3-CHO$$

$$n\ CH_3-CH=O + mHO-(CH_2)_x-OH \rightarrow m(CH_2)_x\langle{}^{O}_{O}\rangle CH-CH_3 + \qquad (3-67)$$

$$+ -\left[O-(CH_2)_x-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_{n-m}$$

— Grupele finale de natură carboxil pot suferi reacţii de decarboxilare datorită condiţiilor termice în care se desfăşoară procesul:

$$--(CH_2)_{x-1}-CH_2-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} -(CH_2)_{x-1}-CH_3 \qquad (3-68)$$

— Întreruperea creşterii lanţului poate avea loc şi ca urmare a modificării reactivităţii grupelor funcţionale prin reacţii de transformare chimică. De exemplu, la policondensarea interfacială centrul activ clor-anhidridic poate trece prin hidroliză în gruparea carboxil corespunzătoare, inactivă în condiţiile de reacţie.

$$-COCl + H_2O \rightarrow -COOH + HCl \qquad (3-69)$$

La rîndul său, o grupă amino terminală împreună cu acidul clorhidric trece într-o sare a cărei reactivitate este mult mai mică.

$$-NH_2 + HCl \rightarrow -NH_3^+Cl^- \qquad (3-70)$$

Din cele de mai sus rezultă multiplicitatea reacţiilor de întrerupere, în sistem fiind posibilă desfăşurarea simultană a mai multor tipuri de transformări, fiecare posedînd o viteză proprie. Cunoaşterea acestor viteze va fi de un real folos în aprecierea gradului de policondensare pe baza datelor cinetice.

3.4.2. PARTICULARITĂŢI ALE CINETICII REACŢIILOR DE POLICONDENSARE

În majoritatea cazurilor la procesele de policondensare lipseşte perioada de inducţie specifică reacţiilor de polimerizare, impusă de timpul necesar atingerii concentraţiei optime în radicali liberi. În consecinţă, curba vitezei globale de policondensare (1) prezintă o alură continuu descendentă (fig 188), pe cînd la polimerizare (2) se pleacă de la viteză zero, care creşte apoi rapid spre o valoare maximă rămînînd practic constantă la acest prag pe toată durata reacţiei. După consumarea iniţiatorului, viteza de polimerizare scade din nou la zero [1780].

Abordarea aspectelor cinetice în procesele de policondensare în care intervine un număr mare de reacţii elementare, devine foarte comodă dacă se adoptă o serie de simplificări privitoare la factorii ce influenţează desfăşurarea lor.

Scanned with OKEN Scanner

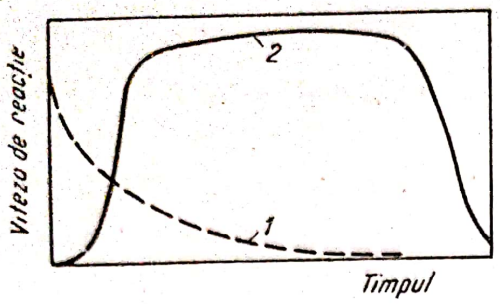


Fig. 188. Variația vitezei de reacție în timp pentru procesele de polimerizare și policondensare [1780].

Primele metode de calcul pentru studiul cinetic al reacției de policondensare aparțin lui P. J. Flory [1804, 1838] care ajunge la concluzia că aceste procese urmează, în general, o cinetică de ordinul III pe un domeniu larg de conversii. În prezența unui adaus de catalizator acid reacția devine de ordinul II.

Ulterior, concluziile la care a ajuns Flory au fost revăzute de către diferiți autori [1839—1842] găsindu-se că reacțiile de policondensare pot fi de ordinul II în prima parte și de ordinul III către sfîrșitul procesului, sau pot fi de ordinul 2,5. Cu toate acestea ecuațiile cinetice stabilite de către Flory au o aplicabilitate mulțumitoare la majoritatea reacțiilor de policondensare, iar abaterile semnalate derivă din interpretarea rezultatelor sau a aproximărilor adoptate în rezolvarea ecuațiilor.

În studiul cinetic se va avea în vedere că, asemănător celorlalte reacții chimice, policondensarea se poate desfășura atît în domeniul cinetic cît și în cel de difuzie, iar viteza întregului proces va fi determinată de raportul în care se află constanta vitezei de reacție față de cea de difuzie. Nu este exclus ca în timpul aceluiași proces locul de desfășurare al reacției să se mute din domeniul cinetic în cel de difuzie, iar un atare fenomen să fie cauza variației ordinului de reacție. De exemplu, în cazul policondensării în topitură, la grade mari de conversie, viscozitatea ridicată a masei de reacție face ca difuzia să joace un rol însemnat. Schimbarea locului de desfășurare a reacției apare și la modificarea condițiilor de lucru din sistem.

Precizarea locului de desfășurare a reacției este deosebit de utilă deoarece, legile care guvernează policondensarea în domeniul cinetic sînt similare celor ale reacțiilor dintre substanțele micromoleculare. Asemenea principii se vor aplica sistemelor în care reactanții se iau în cantități echimoleculare, iar reactivitatea grupelor funcționale este identică. Majoritatea sistemelor în care participă monomeri alifatici satisfac cel puțin una din aceste condiții.

Raportul reactanților nu va juca același rol într-o policondensare în sisteme eterogene (policondensarea interfacială) deoarece echivalența între grupele funcționale se realizează la zona de separare a fazelor, prin reglarea proporției dintre procesele chimice și de difuzie.

Aspectele cinetice devin mult mai complexe la sistemele eterogene (lichid-lichid, lichid-gaz) datorită faptului că spre sfîrșitul procesului, la cele două faze se adaugă o a treia — polimerul solid. În plus, o astfel de policondensare implică fenomene de adsorbție, transfer de masă, solubilitate, ceea ce complică simțitor relațiile cinetice.

O trăsătură comună majorității reacțiilor de policondensare este caracterul reversibil și de echilibru al stadiilor elementare ce definesc întregul proces de transformare. Datorită acestui caracter, extins pe toate etapele procesului în sistem, alături de oligomeri și polimeri se va găsi și o cantitate de monomeri care se micșorează pe măsură ce policondensarea înaintează. În studiile cinetice se consideră caracterul reversibil sau ireversibil al reacții-

Scanned with OKEN Scanner

lor. O reacţie de echilibru poate fi tratată ca de neechilibru dacă se ia în considerare îndepărtarea compusului micromolecular. Pentru unele reacţii de policondensare caracterul reversibil este puţin pronunţat, ele putînd fi tratate în consecinţă — fără erori prea mari — drept procese ireversibile. De exemplu, policondensarea fenolilor cu aldehidele, a căror constantă de echilibru are valori mari ($K = 20\,000$).

Un alt aspect priveşte metodica folosită în studiile cinetice, care oferă în final indicaţii asupra modului de desfăşurare a reacţiilor. O primă cale constă în stabilirea consumului de reactanţi (conversia), metodă care prezintă inconvenientul că, în majoritatea cazurilor reflectă formarea oligomerilor inferiori şi mai puţin a polimerului.

Cea mai simplă metodă se bazează pe analiza grupelor terminale. Ea furnizează date corecte numai dacă macromoleculele sînt liniare (fiecare moleculă va avea acelaşi număr de grupe determinabile analitic) şi dacă lungimea lor nu este prea mare. Pentru mase moleculare mari precizia determinărilor se reduce mult. Metoda se aplică în special etapei de creştere a lanţului, etapă ce oferă cele mai preţioase indicaţii asupra mecanismului policondesării.

De altfel controversa din literatură privind interpretarea rezultatelor cinetice la policondensare porneşte de la domeniul de desfăşurare al reacţiei asupra căruia ar urma să se îndrepte atenţia în studiul cinetic. D. H. Solomon [1843] distinge două atitudini în abordarea problemei:

— cel mai important este să se considere ultimile stadii ale reacţiei de policondensare (exemplu, peste 80% conversie);

— rezultate mai bune se obţin de pe urma analizei cinetice pe toată durata procesului. După modul cum este tratată cinetica decurg concluziile, respectiv mecanismul propus.

Deşi literatura cunoaşte un număr impresionant de lucrări în domeniul policondensării, aspectele cinetice sînt numai în parte rezolvate, tema rămînînd din acest punct de vedere în urma cineticii polimerizării.

3.4.3. VITEZA REACŢIILOR DE POLICONDENSARE

În baza principiului reacţivităţii identice a grupelor funcţionale se poate prevedea că reacţia de policondensare va fi bimoleculară, chiar dacă în proces participă monomeri bifuncţionali

$$n\ a{-}A{-}a + n\ b{-}B{-}b \rightleftharpoons a{-}(A{-}B)_n{-}b + (2n-1)ab, \qquad (3-71)$$

sau are loc o omopolicondensare,

$$n\ a{-}A{-}b \rightleftharpoons a-(A)_n-b+(n-1)ab.$$

Admiţînd că reacţia între două grupe funcţionale a şi b este, din punct de vedere cinetic de ordinul I în raport cu fiecare grupare, expresia vitezei

Scanned with OKEN Scanner

de conversie a centrilor de reacţie în procesul de policondensare se va reda prin relaţia:

$$-\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b] \qquad (3-72)$$

sau prin expresia (3—72*a*) dacă procesul de sinteză impune folosirea unui catalizator:

$$-\frac{d[a]}{dt} = k[cat][a][b]. \qquad (3-72a)$$

Rezultă deci că ordinul global de reacţie depinde de faptul dacă procesul este sau nu catalizat, precum şi de natura catalizatorului.

Considerînd procesele de policondensare reversibile, în principiu va fi indiferent dacă se urmăreşte cinetica reacţiei directe sau a celei inverse. Evident că influenţa unor agenţi (catalizatori, solvenţi etc.) asupra cineticii celor două reacţii este aceeaşi, în schimb factorii care modifică echilibrul (temperatura, concentraţia reactanţilor) vor determina diferit vitezele celor două procese.

Eliminarea continuă a substanţelor micromoleculare din sistem permite tratarea reacţiilor de policondensare ca fiind ireversibile. Aceasta simplifică considerabil deducerea şi rezolvarea relaţiilor cinetice.

În cele ce urmează se vor analiza cîteva aspecte ale vitezei de reacţie în diferite cazuri de policondensare.

3.4.3.1. Policondensarea în prezenţa catalizatorilor acizi tari

Se ia drept exemplu sinteza poliesterilor liniari. La modul cel mai simplu această reacţie se poate reda prin interacţiunea între o grupare carboxil şi una hidroxil, ambele de concentraţie C:

$$[-COOH] + [-OH] \rightarrow [-COO-] + H_2O \qquad (3-73)$$

Viteza de reacţie va fi:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = k'[-COOH][-OH][cat]. \qquad (3-74)$$

sau

$$-\frac{dC}{dt} = k'C_{COOH} \cdot C_{OH} \cdot [cat]. \qquad (3-74a)$$

Deoarece s-a plecat de la cantităţi echimoleculare $[-COOH]=[-OH]=C$, iar concentraţia catalizatorului rămîne constantă pe toată durata procesului, (mărimea acesteia se poate cuprinde în constanta vitezei de reacţie $k'[cat]=k$, expresia vitezei de reacţie devine:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2. \qquad (3-75)$$

Rezultă, că într-o reacţie catalizată (acid tare etc.), ordinul de reacţie va fi II.

Scanned with OKEN Scanner

Integrarea relației (3—75) conduce la:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt, \qquad (3-76)$$

unde prin C_0 s-a notat concentrația inițială a centrilor de reacție (monomerilor) de tip a sau b. Concentrația curentă C se poate exprima funcție de gradul de avansare al reacției și de concentrația inițială [2]: $C = C_0(1-\alpha)$. În aceste condiții relația (3—76) devine:

$$\frac{1}{1-\alpha} = kC_0t + 1, \qquad (3-77)$$

sau, ținînd seama de egalitatea (3—10):

$$\bar{P}_n = kC_0t + 1, \qquad (3-77a)$$

ceea ce atestă că gradul de policondensare $\bar{P}_n$ într-o reacție catalizată de un acid tare crește liniar cu timpul (fig. 189). Liniaritatea se menține pînă la conversii destul de ridicate, iar legea de ordinul II s-a verificat pînă la grade de polimerizare aproximativ egale cu 90 [1804].

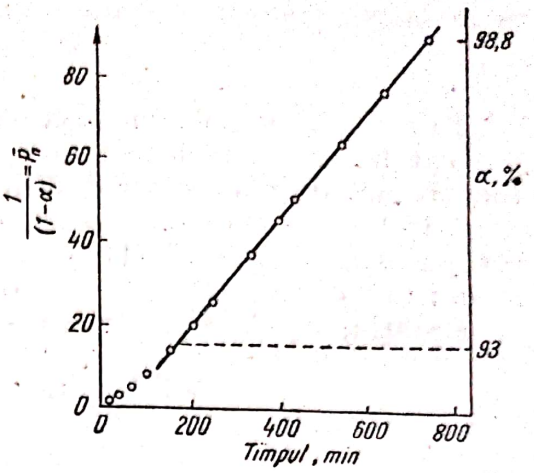


Fig. 189. Condensarea dietilenglicolului cu acidul adipic, catalizată de acidul *p*-toluensulfonic (0,4 moli %) la 109°C [1804].

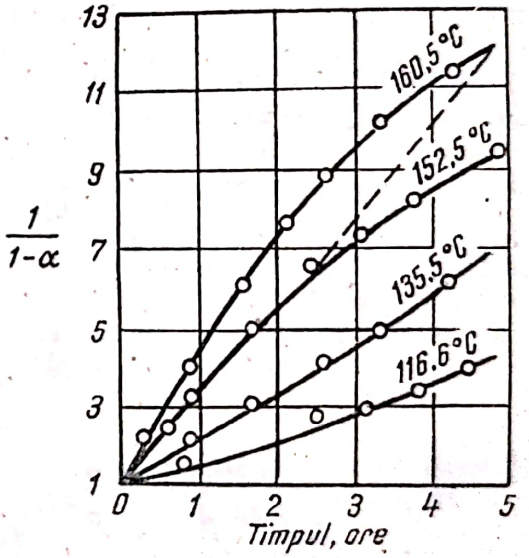


Fig. 190 — Curbele cinetice ale policondensării catalitice a acidului 12-oxistearic, la diferite temperaturi [1844].

Abaterea de la linia dreaptă, observată în primele stadii ale reacției a fost explicată printr-o reactivitate mai mare a oligomerilor formați. Astfel M. T. Pope și R. J. Williams [1823] găsesc că viteza de policondensare a acidului adipic cu etilenglicolul determină creșterea vitezei medii a reacției în primele etape ale procesului.

Deși relația (3—77*a*) stabilită de către Flory se verifică în multe cazuri pe domenii largi de conversie a monomerilor, în unele situații se constată abateri. De exemplu, la policondensarea în topitură a acidului 12-oxistearic în prezența acidului p-toluen sulfonic, liniaritatea nu se mai respectă (fig. 190) [1844].

Se pare că această comportare este determinată de pierderea activității acidului. Îndepărtarea catalizatorului uzat și introducerea unuia proaspăt face ca reacția să se comporte potrivit relației Flory (linia punctată din figura 190).

Creșterea liniară a gradului de polimerizare cu timpul a fost observată și la reacția de omopolicondensare a acidului amino-11-undecanoic [1845].

3.4.3.2. Policondensarea fără catalizator

În reacţiile de policondensare a acizilor dicarboxilici la care nu s-a adăugat catalizator, o moleculă de acid poate cataliza condensarea şi în acest caz ordinul de reacţie va deveni III.

Astfel, la omopolicondensarea acidului N-metilundecanoic [1846] reacţia este de ordinul III, ceea ce dovedeşte intervenţia monomerului în fenomenul de cataliză.

Ecuaţiile cinetice pentru astfel de sisteme vor fi de forma:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH][OH][COOH]_{cat.}, \qquad (3-78)$$

sau

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3. \qquad (3-78a)$$

Prin integrarea relaţiei (3—78*a*) se obţine:

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt, \qquad (3-79)$$

dar $C = C_0(1-\alpha)$, deci:

$$\frac{1}{C_0^2(1-\alpha)^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt, \qquad (3-80)$$

sau

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} = 2C_0^2kt + 1; \qquad (3-80\ a)$$

$$\bar{P}_n^2 = 2C_0^2kt + 1. \qquad (3-80\ b)$$

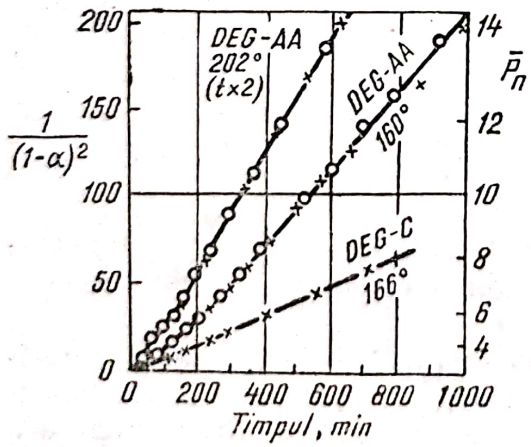


Fig. 191. Condensarea dietilenglicolului (DEG) cu acidul adipic (AA) şi cu acidul caproic (C) [2]

Această ecuaţie a fost verificată de către P. J. Flory [1804] pentru mai multe policondensări şi în particular, a acidului adipic cu dietilenglicolul la conversii de peste 80% sau pentru valori ale raportului $\frac{1}{(1-\alpha)^2}$ mai mari decît 25 (fig. 191). La valori mai mici de 25 relaţia nu se verifică datorită modificărilor importante ale mediului, în particular a constantei dielectrice în stadiul iniţial al reacţiei cînd are loc o dispariţie rapidă a grupelor reactive, în speţă a grupărilor —COOH şi —OH.

În general, pentru o reacţie de policondensare bifuncţională cu reactanţi

în cantităţi echimoleculare şi presupunînd ordinul de reacţie global n, se poate stabili următoarea relaţie cinetică [1847]:

$$(n-1)k_n t = \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}, \qquad (3-81)$$

unde semnificaţia constantelor este cea cunoscută, k_n reprezentînd constanta vitezei reacţiei de ordinul n.

La stabilirea ecuaţiei de mai sus s-a presupus că nu au loc reacţii secundare în care să participe grupele funcţionale în afara celei de policondensare propriu-zisă; în altă ordine de idei reactivitatea grupelor funcţionale nu depinde de dimensiunile moleculelor. Din această relaţie se pot obţine direct ecuaţiile cinetice stabilite anterior de către F l o r y.

Pentru sistemele în care grupele reactive nu se află în cantităţi echimoleculare, ecuaţia cinetică va trebui modificată, urmînd să apară şi mărimea excesului în care se află unul din reactanţi. Admiţînd o reacţie de poliamidare catalizată de grupele carboxil ale diacidului, pentru un sistem cu echimolecularitatea îndeplinită $[COOH] = [NH_2] = C$ ecuaţia cinetică va fi de ordinul III şi anume:

$$\frac{1}{[-COOH]^2} - \frac{1}{[-COOH]_0^2} = 2kt. \qquad (3-79a)$$

Dacă $[-COOH]-[-NH_2] = D$, forma integrată a expresiei vitezei de reacţie va fi [1827]:

$$\frac{1}{D} \ln\left(\frac{[-COOH]}{[-NH_2]}\right) - \frac{1}{[-COOH]} = kDt + const. \qquad (3-82)$$

Aspectul relaţiilor cinetice devine incomparabil mai complex dacă se face abstracţie şi de ultima ipoteză cu care s-a pornit, anume cea a echivalenţei reactivităţii grupelor funcţionale. Acest caz va fi abordat în paragraful referitor la polidispersitate şi distribuţia maselor moleculare.

3.4.3.3. Cinetica reacţiilor de policondensare reversibile

În general, reacţiile de policondensare reversibile sînt efectuate în condiţii ce le conferă în fapt caracter ireversibil. Cu toate acestea este important de cunoscut viteza cu care decurge procesul dacă nu se înlătură din sistem produsele micromoleculare.

Cel mai atent cinetica policondensării reversibile a fost urmărită pe exemplul interschimbului esteric al bis-(2-oxietil)tereftalatului în lucrările [1848, 1848*a*]. Reacţia schematic se poate reprezenta astfel:

$$2\,HO-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_5-- \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} --C_6H_5-COO-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_5-- + \\ + HO-CH_2-CH_2-OH \qquad (3-83)$$

Potrivit relaţiei (3—42) viteza de policondensare va fi:

$$\frac{dg}{dt} = kc^2 - 4k'g.z.$$

Coeficientul 4 reprezintă probabilitatea statistică de desfășurare a reacției de glicoliză.

Pentru simplificare, concentrația diferitelor combinații din sistem va fi exprimată prin intermediul gradului de desăvîrșire al reacției α la un moment dat:

$$\begin{aligned} e &= 2(1-\alpha)U_0; \\ z &= \alpha U_0 \\ g &= (q+\alpha-\alpha_0)U_0. \end{aligned} \qquad (3-84)$$

Semnificația notațiilor fiind aceeași ca și în paragraful precedent. Înlocuind ecuațiile (3—84) în (3—42) se obține:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4U_0 k\left[(1-\alpha)^2 - \frac{1}{K}\alpha\,(q+\alpha-\alpha_0)\right]. \qquad (3-85)$$

În relație s-a efectuat substituția $k' = \frac{k}{K}$, K fiind constanta de echilibru.

În cazul cînd în sistemul inițial există numai un bis-(2-oxietil) tereftalat, atunci evident $z_0 = g_0 = 0$, $e_0 = 2U_0$; $\alpha_0 = 0$ și $q = 0$.

Relația (3—85) poate fi integrată în limitele $t = 0$ ($\alpha = 0$ și $t = t(\alpha = \alpha)$, obținîndu-se:

$$kt = \frac{K}{4BU_0}\ln\left\{\frac{(\alpha_0-\alpha_e)\;[(1-K)(\alpha-\alpha_e)+B]}{(\alpha-\alpha_e)\;[(1-K)(\alpha_0-\alpha_e)+B]}\right\}^*. \qquad (3-86)$$

unde:

$$B = [(2K+q-\alpha_0)^2 - 4K(K-1)]^{1/2}. \qquad (3-87)$$

Cu ajutorul ecuației (3—86) se poate determina viteza de policondensare plecînd de la dependența între gradul de avansare al reacției, și durată, atunci cînd sînt cunoscute K și α_{ech} [1848*a*].

Admițînd că procesul de policondensare se supune unei legi de ordinul III, grupele acide ce catalizează reacția directă, vor acționa catalitic și asupra reacției de hidroliză (glicoliză). Pentru o astfel de situație expresia vitezei reacției de policondensare reversibile, în cazul cel mai general, se va putea scrie [1827]:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_p C_A^2 \cdot C_B - k_h \cdot C_A \cdot \alpha \cdot w, \qquad (3-88)$$

unde:

C_A și C_B reprezintă concentrația grupărilor acide, respectiv de natură bazică (hidroxilice, aminice);

w — concentrația produsului micromolecular (apa);

k_p și k_h — constantele vitezei de policondensare și de hidroliză.

Observație: indicii 0 și *e* se referă la starea inițială și de echilibru a sistemului.

Pentru conversii ridicate (polimer practic constant) și la o concentrație dată a apei rezultă:

$$k_h \cdot \alpha \cdot w = k_p \cdot C_A^{eq} \cdot C_B^{eq}, \tag{3—89}$$

sau

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_p \cdot C_A \left[C_A \cdot C_B - C_A^{eq} \cdot C_B^{eq}\right]. \tag{3—90}$$

În condiții de echimolecularitate a grupelor funcționale forma integrată a ecuației (3—90) va fi:

$$\ln\left[\frac{C_A^2}{C_A^2 - (C_A^{eq})^2}\right] = 2k_p (C_A^{eq})^2 \cdot t + const. \tag{3—91}$$

În absența echimolecularității monomerilor din sistem, atît forma diferențială cît și forma integrală capătă un aspect complex [1849]. Notînd diferența, suma și produsul concentrației grupelor funcționale respectiv cu D, S și P:

$$C_A - C_B = D; \quad C_A + C_B = S; \quad C_A \cdot C_B = P,$$

forma integrată a ecuației vitezei de policondensare reversibile este următoarea [1827]:

$$\ln\left(\frac{C_A^2}{P - P_{eq}}\right) - \left(\frac{D}{S_{eq}}\right)\ln\left(\frac{S + S_{eq}}{S - S_{eq}}\right) = 2k_p \cdot P_{eq} \cdot t + const. \tag{3—92}$$

În relațiile de mai sus indicele *eq* se referă la starea de echilibru.

Revenind la modul simplificat de tratare al reacțiilor de policondensare, respectiv la ecuațiile F l o r y, se impune precizarea că în relațiile de ordinul II sau III, deși verificate pentru multe cazuri, liniaritatea observată între $\overline{P}_n$ sau $\overline{P}_n^2$ și timp este limitată pe anumite domenii de conversie, concret la valori ale lui $\alpha > 0{,}8$ (respectiv peste 80% conversie). Rațiunea unei astfel de tratări a problemei este evidentă deoarece nu ar fi corect să se utilizeze o singură constantă de viteză pentru diferitele specii oligomere ce conțin mai puțin de patru unități monomere, ori, la conversii sub 80%, asemenea specii sînt dominante în sistem. De altfel, majoritatea abaterilor se constată în primele stadii ale procesului.

3.5. DISTRIBUȚIA MASELOR MOLECULARE A POLIMERILOR DE POLICONDENSARE

Într-un proces de policondensare se întîlnesc un număr mare de reacții elementare. Alături de interacțiunea a două grupe funcționale (centri de reacție) spre a forma produsul macromolecular, pot avea loc reacții cu

participarea unor substanţe monofuncţionale, a excesului unuia dintre monomeri sau chiar procese secundare de distrucţie şi transformare a lanţului macromolecular.

Toate acestea contribuie la obţinerea unui produs cu o largă polidispersitate.

3.5.1. DEPENDENŢA MASEI MOLECULARE DE GRADUL DE AVANSARE AL REACŢIEI

Gradul de avansare al reacţiei de policondensare exprimă cantitatea centrilor activi care au participat la reacţie. Anterior acest parametru a fost notat cu α. De gradul de avansare al procesului vor depinde atît masa moleculară a polimerului cît şi randamentul acestuia.

Pentru a găsi corelaţia între gradul de polimerizare şi mărimea α vom considera o reacţie între cantităţi echivalente dintr-un glicol şi un acid bibazic:

$$HOOC-A-COOH + HO-B-OH \rightarrow HOOC-A-COO-B-OH + H_2O \qquad (3-93)$$

Ambii reactanţi au funcţionalitatea doi. Prin interacţiunea a două molecule se va forma un dimer, conform schemei de mai sus. Se poate observa că din cele patru grupe funcţionale iniţiale au reacţionat două, iar alte două au rămas nereacţionate. Altfel spus, gradul de avansare al reacţiei este $0{,}5\left(\frac{2}{4}\right)$ sau 50% din totalul grupelor funcţionale au reacţionat, cu precizarea că o grupă carboxil a consumat un hidroxil. Să presupunem situaţia în care interacţionează trei molecule pentru a da un trimer:

$$2\ HO-B-OH + HOOC-A-COOH \rightarrow HO-B-OCO-A-COO-B-OH + 2\ H_2O \qquad (3-94)$$

Din cele şase grupe funcţionale au reacţionat patru rămînînd două. Gradul de avansare al reacţiei va fi de această dată 4/6 sau 0,66. Cu un raţionament asemănător se poate merge în continuare la sinteza tetramerului, pentamerului etc. De fiecare dată, însă, oligomerul rezultat va avea funcţionalitatea doi. În tabela 223 se prezintă legătura dintre gradul de polimerizare şi gradul de avansare al reacţiei, α [1850].

Tabela 223

Relaţia între gradul de desăvîrşire al reacţiei şi $\bar{P}_n$ [1850]

$\bar{P}_n$	1	2	3	4	5	8	10	20	50	100	1 000
α	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{19}{20}$	$\frac{49}{50}$	$\frac{99}{100}$	$\frac{999}{1\,000}$
	0	0,50	0,66	0,75	0,80	0,875	0,90	0,95	0,98	0,99	0,999

Scanned with OKEN Scanner

Datele tabelei verifică următoarea relaţie:

$$\alpha = \frac{\bar{P}_n - 1}{\bar{P}_n} \text{ sau } \bar{P} = \frac{1}{1-\alpha}, \qquad (3-95)$$

obţinută anterior din ecuaţia Carothers (rel. 3—10) pentru policondensarea liniară.

Dacă M_0 reprezintă masa moleculară a unităţii structurale iar $\overline{M}_n$ este masa moleculară medie a polimerului, atunci:

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1-\alpha}. \qquad (3-95a)$$

Polimeri cu grade mari de policondensare se vor forma numai la conversii ridicate ($\alpha \to 1$) ceea ce se poate remarca şi din tabela 224 [1850] referitor la policondensarea 1,4-butandiolului cu acidul adipic.

Pentru sistemele la care participă reactanţi cu funcţionalitate mai mare decît doi, relaţia dintre gradul de desăvîrşire al reacţiei şi gradul mediu de polimerizare este dată de ecuaţia generală a lui Carothers (3—9):

$$\alpha = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{P}.f}. \qquad (3-95b)$$

În situaţia în care unul din monomeri se află în exces, ecuaţia Carothers se cere modificată.

Tabela 224

Corelaţia dintre $\bar{P}_n$, şi $\overline{M}_n$ pentru sistemul acid adipic 1,4-butandiol [1850]

Conversia α	$\bar{P}_n = \frac{1}{1-\alpha}$	Masa moleculară medie a polimerului, $\overline{M}_n$
0,5	2	200
0,75	8	800
0,95	20	2 000
0,98	50	5 000
0,985	66,7	6 670
0,99	100	10 000

Fie sistemul de policondensare a — A — a + b — B — b în care reactantul b—B—b este luat în exces astfel ca raportul concentraţiilor celor doi monomeri să fie q; $A_0/B_0 = q$ ($q < 1$).
Numărul total de unităţi reactante prezente iniţial în sistem este:

$$N_0 = \frac{A_0 + B_0}{2} = \frac{A_0\left(1 + \frac{1}{q}\right)}{2}, \qquad (3-96)$$

unde A_0 şi B_0 reprezintă funcţii de tip a şi b prezente în sistem, la $t = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

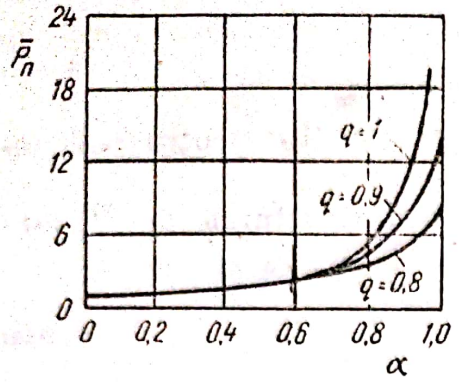


Fig. 192. Dependența gradului de policondensare de gradul de avansare al reacției la diferite rapoarte ale monomerilor. [1777].

Pentru o conversie $\alpha < 1$, este posibilă apariția în mediul de reacție a trei tipuri de macromolecule dacă ne referim la grupele terminale:

a—A—.—.—.—.—B—b
b—B—.—.—.—.—.—.— .—.—B—b
a—A—.—.—.—.—.—.—.—.—A—a (3—97)

Deoarece monomerul B se află în exces, ultimul tip de catenă dispune de o mică probabilitate. Indiferent de gradul de transformare al grupelor funcționale de tip „a", se poate scrie numărul total de molecule polimere $P(t)$ la timpul t:

$$P(t) = \frac{2A_0(1 - \alpha) + (B_0 - A_0)}{2}, \qquad (3—98)$$

unde primul termen reprezintă numărul de lanțuri ce încep cu funcția „a" și se termină în „b" (echivalență stoichiometrică), iar cel de al doilea termen reprezintă numărul de catene ce încep și se termină în „b" (exces stoichiometric). Transformînd corespunzător ecuația (3—98) se obține:

$$P(t) = \frac{A_0[2(1 - \alpha) + (1 - q)/q]}{2}. \qquad (3—98a)$$

Gradul mediu de policondensare se redă prin relația:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0 - N}{P(t)}, \qquad (3—99)$$

foarte repede după începerea reacției $N \ll N_0$, deci:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{P(t)}. \qquad (3—100)$$

După înlocuire obținem:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + q}{1 + q - 2q\alpha}, \qquad (3—101)$$

relație dată de F l o r y, a cărei reprezentare grafică este ilustrată în figura 192. De remarcat că pentru $q = 1$ (reactanți luați în cantități stoichiometrice), relația (3—101) se transformă în:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \alpha},$$

identică cu ecuația lui C a r o t h e r s (3—10) pentru policondensarea liniară.

3.5.2. STOICHIOMETRIA REACTANȚILOR (GRUPELOR FUNCȚIONALE)

Importanța raportului reactanților, respectiv a stoichiometriei grupelor funcționale, apare în special în cazul heteropolicondensării cînd excesul unuia dintre monomeri conduce la blocarea lanțului macromolecular cu

unităţi monomere de acelaşi tip la ambele capete şi totodată la oprirea creşterii catenei.

Presupunînd o reacţie de policondensare de tipul:

$$n\ a{-}A{-}a + n\ b{-}B{-}b \rightarrow a{-}(AB)_n{-}b + (2n-1)ab \qquad (3-102)$$

la timpul $t = 0$ se pot admite concentraţiile grupelor funcţionale ca fiind A_0 şi B_0. Gradul mediu de polimerizare se defineşte prin raportul între suma concentraţiilor grupelor funcţionale la $t = 0$ şi la $t = t$ (A şi B):

$$\bar{P}_n = \frac{A_0 + B_0}{A + B}. \qquad (3-103)$$

Cantitatea de centri consumaţi va fi dată de diferenţele A_0-A şi B_0-B. Cum reacţia de policondensare decurge molar, apare evidentă egalitatea:

$$A_0 - A = B_0 - B. \qquad (3-104)$$

Vom presupune că s-a pornit de la cantităţi neechivalente de grupe funcţionale $A_0<B_0$ sau $A_0/B_0 = N_A/N_B = q$.

La sfîrşitul procesului ($t = \infty$), cantitatea grupelor funcţionale luate în exces va fi dată de relaţia:

$$B_\infty = B_0 - A_0 \text{ sau } A = 0.$$

Gradul mediu de policondensare dat de relaţia (3—103) devine:

$$\bar{P}_n = \frac{A_0 + B_0}{A + B} = \frac{A_0 + B_0}{B_0 - A_0},$$

$$\text{sau } \bar{P}_n = \frac{1+q}{1-q} \text{ (pentru } q < 1) \text{ şi } \bar{P}_n = \frac{q+1}{q-1};\ (q > 1). \qquad (3-105)$$

relaţie identică cu cea prezentată în paragraful precedent.

Pentru a obţine polimeri cu grade de policondensare mari, este evident că:

$$B_0 - A_0 = 0 \text{ sau } A_0 = B_0 \text{ ori } q = 1.$$

Apare deci necesitatea ca în procesele de policondensare să se pornească de la cantităţi echimoleculare de reactanţi pentru a obţine compuşi macromoleculari. În figura 193 este reprezentată dependenţa masei moleculare a unui poliuretan de raportul monomerilor de plecare [1771, 1851] dependenţă corespunzătoare relaţiei (3-105).

Dacă în cazul policondensării a doi monomeri bifuncţionali de tipul a—A—a şi b—B—b se ia un monomer în exces, atunci toate lanţurile se vor termina la un moment dat cu grupele funcţionale ale monomerului luat în exces: b—B—A—B—A—B—A—B—A—B—b.

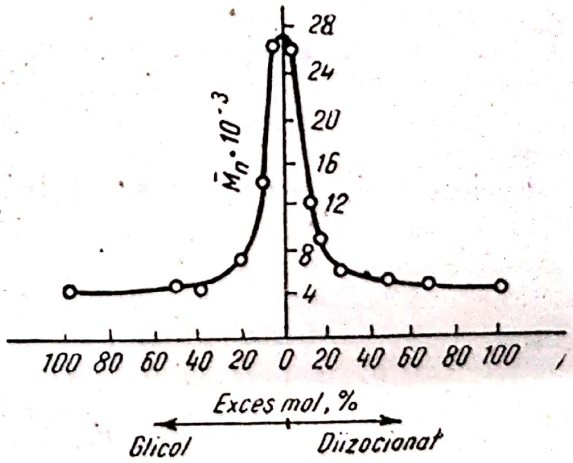


Fig. 193. Dependenţa masei moleculare a unui poliuretan de excesul de monomer pentru sistemul hexametilen-diizocianat + tetrametilen glicol [1771].

La un exces foarte mare al unuia din monomeri se formează în sistem numai trimeri de masă moleculară joasă cu următoarea structură: a—A—B—A—a sau b—B—A—B—b.

Sînt interesante din acest punct de vedere studiile efectuate de către W. Kern și colaboratorii săi [1852—1854] privind sinteza oligomerilor cu valoarea masei moleculare bine determinată (~2 000). Acest procedeu se cunoaște sub denumirea de *metoda duplicației* și se redă prin următoarea schemă:

$$a)\ a-A-a + b-B-b \xrightarrow[\text{Exces}]{} a-A-B-A-a$$

$$b)\ a-A-B-A-a + b-B-b \xrightarrow[\text{Exces}]{} a-A-(B-A)_3-a \qquad (3-106)$$

$$c)\ a-A-(B-A)_3-a + b-B-b \xrightarrow[\text{Exces}]{} a-A-(B-A)_7-a$$

metodă aplicabilă numai pentru procesele ireversibile.

Dacă în sistem cei doi monomeri se găsesc în proporție stoichiometrică și apare o impuritate monofuncțională R—b, final se ajunge la rezultate asemănătoare celor discutate mai sus. Lanțurile macromoleculare vor fi terminate la un capăt în R iar la celălalt în —B—b: R—A—B—A—B—A—B—b.

Pentru fiecare moleculă R—b, o moleculă de tipul b—B—b se comportă ca monofuncțională. Să presupunem că S este numărul de molecule de tipul R—b sau de tipul b—B—b luate în exces. În cele două cazuri vor exista $2S$ grupe care nu pot reacționa. Dacă numărul de molecule inițiale este N_0, cel de grupe reactive este $2N_0-2S$. Funcționalitatea medie a sistemului $\bar{f}$ va fi dată de relația:

$$\bar{f} = \frac{2N_0 - 2S}{N_0} = \frac{2(N_0 - S)}{N_0}, \qquad (3-107)$$

dar:

$$\alpha = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f} \cdot \bar{P}_n},$$

înlocuind valoarea lui $\bar{f}$ se obține:

$$\alpha = \frac{N_0}{N_0 - S}\left(1 - \frac{1}{\bar{P}_n}\right), \qquad (3-108)$$

iar

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 1 - \alpha\left(\frac{N_0 - S}{N_0}\right). \qquad (3-108a)$$

Pentru $\alpha \to 1$.

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{S}. \qquad (3-109)$$

Dependenţa între gradul de policondensare $\bar{P}_n$ şi cantitatea de substanţă monofuncţională se poate stabili şi pe baza datelor cinetice. Gradul de policondensare $\bar{P}_n$ se defineşte prin relaţia:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_t/2} = \frac{2V_p}{V_t}, \qquad (3-110)$$

iar

$$V_p = k \cdot C_A \cdot C_B,$$
$$V_t = k \cdot C_A \cdot C_R,$$

unde:
V_p şi V_t sînt vitezele de policondensare şi de întrerupere;
C_A şi C_B — concentraţiile monomerilor de tip a—A—a şi b—B—b, iar
C_R — concentraţia substanţei monofuncţionale.

Pentru volumul V al sistemului se poate scrie că $N_B = C_B \cdot V$, sau transformînd corespunzător relaţiile (3—110) se ajunge la:

$$\bar{P}_n = \frac{2N_B}{N_R} \quad \text{sau} \quad \bar{P} = \frac{N_0}{S}, \text{ ştiind că } N_B = \frac{1}{2} N_0. \qquad (3-111)$$

De la început s-a admis că se pleacă de la cantităţile echimoleculare a celor doi monomeri. Dacă se va lua în consideraţie şi excesul unuia dintre monomeri, apare şi o viteză de întrerupere datorată excesului, care în fond va juca un rol asemănător substanţei monofuncţionale.

Trebuie precizat că raţionamentul de mai sus este adevărat atîta timp cît reactivitatea substanţelor monofuncţionale este identică cu cea a monomerilor. În caz contrar, relaţia (3—111) trebuie să ia în considerare constantele vitezelor reacţiei de policondensare k_p şi de întrerupere k_t, ultima scoţînd în evidenţă reactivitatea diferită a substanţei monofuncţionale.

$$\bar{P}_n = \frac{2k_p N_B}{k_t \cdot S}. \qquad (3-111a)$$

Din relaţiile prezentate rezultă că masa moleculară a polimerului de policondensare depinde foarte mult de raportul în care se iau reactanţii precum şi de cantitatea substanţelor monofuncţionale aflate în sistem.

Între gradul de polimerizare, sau masa moleculară a polimerului şi cantitatea de substanţă monofuncţională există o dependenţă de inversă proporţionalitate. Cantitativ aceasta a fost verificată de mai mulţi autori [1771, 1855, 1856].

Corelaţia stabilită anterior este verificată cantitativ numai la un conţinut suficient de ridicat de combinaţii monofuncţionale. La cantităţi mai mici devine nesemnificativă. Acest lucru este normal deoarece la deducerea relaţiilor (3—109) sau (3—110) s-a presupus că întreruperea datorată combinaţiilor monofuncţionale trebuie să prevaleze asupra tuturor celorlalte tipuri de întrerupere, spre a putea fi luată singură în considerare.

Cu toate acestea, efectul pe care-l au substanţele monofuncţionale asupra masei moleculare este destul de însemnat. De exemplu, în sistemul echimolecular de acid adipic şi butandiol, prezenţa a 1% moli de butanol (alcool monofuncţional), face ca masa moleculară să scadă de la 5 000 la 3 400 pentru o conversie de 98%. În aceleaşi condiţii, pentru a

Scanned with OKEN Scanner

ajunge la masa moleculară de 5 000 este necesar ca reacţia să fie condusă pînă la o conversie de 99%.

Din cele prezentate mai sus rezultă cît de important este faptul că în reacţiile de policondensare să se plece de la monomeri foarte puri, de la rapoarte riguros stoichiometrice a celor două tipuri de grupe funcţionale şi să se menţină acest raport pînă la sfîrşitul procesului, în scopul realizării de polimeri cu mase moleculare mari.

În altă ordine de idei, în practică se utilizează introducerea unor substanţe monofuncţionale spre a se limita masa moleculară. De exemplu, în sinteza poliesterilor sau poliamidelor filabile din topitură se practică acest procedeu introducîndu-se substanţe monofuncţionale cum sînt: acizi, amine etc.

3.5.3. REACŢII SECUNDARE ÎN PROCESUL DE POLICONDENSARE

Condiţiile în care decurg reacţiile de policondensare (temperaturi ridicate, prezenţa catalizatorilor) fac ca atît substanţele iniţiale cît şi macromoleculele rezultate din transformarea lor să se afle în stare activă, cu o pronunţată tendinţă spre procese de distrucţie sau de schimb intermolecular. Cele mai importante par a fi reacţiile de scindare a catenei macromoleculare sub acţiunea produselor micromoleculare, a căror prezenţă determină caracterul reversibil al întregului proces.

V. V. Korşak [1856—1858] arată însă că produsele formate în urma policondensării conţin în moleculele lor legături labile ce pot scinda, fie sub acţiunea substanţelor iniţiale, fie a unor compuşi analogi din punct de vedere al naturii chimice. Astfel, în cazul poliamidelor V. V. Korşak şi V. A. Zamiatina [1856] arată posibilitatea unei reacţii de scindare prin acidoliză sub acţiunea acizilor mono- sau dicarboxilici, sau prin aminoliză cu participarea diaminelor. Autorii stabilesc legea de variaţie a masei moleculare a poli(hexametilen)adipamidei în procesul de acidoliză sub influenţa acidului adipic (fig. 194)

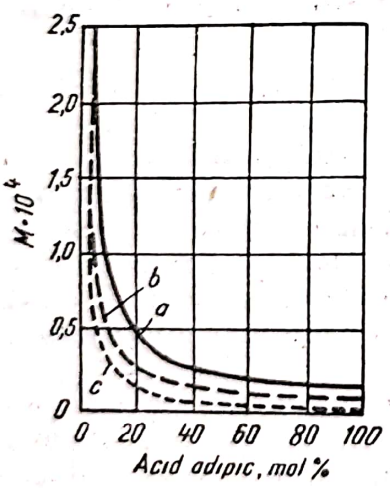


Fig. 194. Acidoliza poliamidelor în prezenţa acidului adipic [1856]: a — $\overline{M}$ determinată prin grupe finale; b — $\overline{M}$ determinată viscozimetric; c — $\overline{M}$ calculată cu relaţia:

$$\overline{M} = \frac{22\,600}{\%\text{ Acid adipic}} + 146$$

$$--NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\displaystyle HOOC-(CH_2)_4-CO-\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{}}OH}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{}}CO-(CH_2)_4-CO--} \longrightarrow \tag{3-112}$$

$$\longrightarrow -NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-COOH + HOCO-(CH_2)_4-CO--$$

Cu totul analog, poliesterii pot participa la reacţii de alcooliză sau acidoliză sub acţiunea acizilor şi alcoolilor sau glicolilor [1859, 1860]

Se cunosc mai puține date despre existența unor reacții similare în alte sisteme decît cele de poliesterificare sau poliamidare, însă s-au pus în evidență fenomene de acidoliză la polianhidride sau de fenoliză și formoliză la rășinile fenol-formaldehidice și ureo-formaldehidice [1861, 1862], sub acțiunea fenolului sau aldehidei formice.

Procese de distrucție pot avea loc și în urma reacțiilor chimice dintre macromoleculele în creștere cu participarea grupelor terminale [1775].

V. V. Korșak și colaboratorii săi [1863, 1864] stabilesc o legătură directă între gradul de scindare al catenelor polimere și cantitatea de agent distructiv, constatînd că lanțurile macromoleculare lungi sînt cele mai expuse procesului de distrucție. O consecință a acestei particularități constă în aceea că produsele de policondensare se prezintă mult mai omogen din punct de vedere al maselor moleculare.

3.5.3.1. Reacții secundare de distrucție

Urmărim în continuare cîteva din reacțiile secundare care însoțesc procesele de policondensare.

3.5.3.1.1. Hidroliza

Cercetarea proceselor hidrolitice în sistemele de policondensare va avea ca model reacțiile similare din chimia organică clasică, asupra cărora s-au efectuat incomparabil mai multe studii.

Cu referire la hidroliza esterilor se impune de la început o delimitare între reacțiile catalizate de baze și cele care au loc în mediu acid. În primul caz participă legăturile esterice neionizate $R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R$, în timp ce la hidroliza acidă în reacție intră forma ionizată a acestei grupări: $R'-\overset{\overset{O\cdot H^+}{\|}}{C}-O-R$.

S. E. Bresler și B. L. Erusalimskii [1834*a*] împart procesele hidrolitice, funcție de locul unde se produce scindarea reactantului sub acțiunea agentului nucleofil în următoarele două tipuri:

— *reacții de scindare a restului acil*

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{|}{C}}-O-R + H-\underset{|}{O}H \rightleftharpoons R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + RO-\underset{|}{H} \qquad (3-113)$$

— *reacții de scindare a restului alchil*

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{|}{O}-R + HO-\underset{|}{H} \rightleftharpoons R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R-\underset{|}{O}H \qquad (3-114)$$

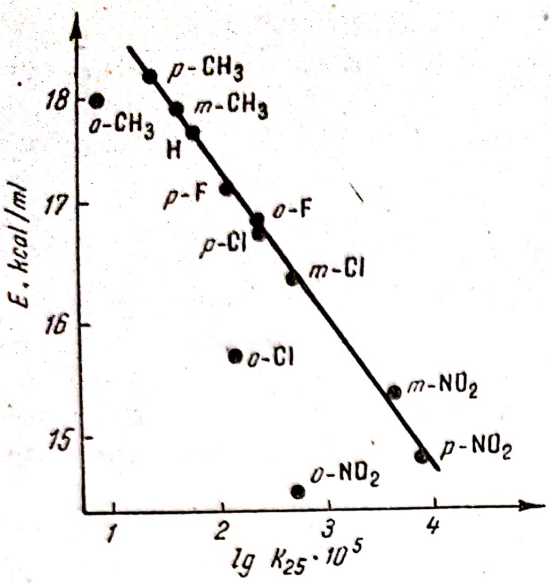


Fig. 195. Dependența energiei de activare a hidrolizei alcaline a esterilor de tipul $X-C_6H_4-COOC_2H_5$ funcție de constanta de disociere a acizilor (solvent C_2H_5-OH 85%) [1834*a*]

(Privind aceste procese ca reversibile se observă cele două alternative pentru reacțiile de esterificare.)

Principial sînt posibile ambele variante. Desfășurarea predominantă a uneia dintre ele depinde de condițiile de lucru și de structura chimică a radicalilor R și R'. Prezența substituenților electronegativi în radicalul R' grăbește hidroliza, în schimb substituenții electropozitivi încetinesc procesul. Modul în care natura radicalului influențează desfășurarea reacției de hidroliză se reflectă în ușurința cu care se formează complexul de tranziție, respectiv în valorile energiilor de activare ale procesului [1834*a*].

În figura 195 se dă dependența energiei de activare a reacției de hidroliză a esterilor etilici ai acidului benzoic ($C_6H_4X-COOC_2H_5$) de constanta de disociere a acidului care se modifică după natura substituentului X.

Concluzii asemănătoare privind influența radicalilor adiacenți funcției esterice derivă și din investigațiile efectuate de P. Salomaa [1865*a*] asupra hidrolizei acide a eterilor micromoleculari.

În timpul desfășurării reacției de hidroliză (esterificare) particula reactantă la care se face substituția se poate desface în ioni. Prin scindare heterolitică, ambii ioni vor conține electroni împerechiați; cu toate acestea însă, unul dintre ei va fi capabil să intre în reacție rapidă cu agentul nucleofil. Rezultă deci, că întregul proces se compune din două etape:

— descompunerea hidrolitică lentă a moleculelor în ioni;

— reacția rapidă a unuia dintre ioni cu cel de al doilea reactant.

Viteza acestui proces va fi determinată de prima etapă, mai lentă, de unde rezultă, că reacția are un caracter monomolecular.

La ciocnirea moleculelor reactante cu agentul nucleofil pot avea loc simultan legarea acestuia din urmă de o moleculă și eliberarea unei alte grupe de atomi cu comportare posibilă de moleculă stabilă sau de ion. Reacția poartă în acest caz un caracter bimolecular [1834*a*].

De remarcat rolul jucat de natura solventului asupra vitezei de hidroliză a compușilor micro sau macromoleculari. J. D. Stanonis și alții [1866] semnalează faptul că formalii și poliformalii scindează hidrolitic mult mai ușor în apă decît în amestecul dioxan 50%-apă 50%. Prezența solventului organic micșorează sensibil constanta vitezei de hidroliză (tabela 225).

Se pare că rolul hotărîtor în această direcție îl are capacitatea mediului de a disocia reactanții în ioni.

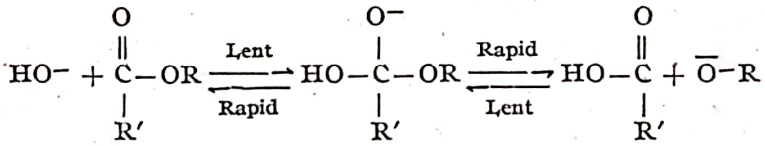
Tabela 225

Comparaţie între vitezele de hidroliză a diizopropilformalului în apă şi în amestecul 50% dioxan-50% apă [1866].

Temperatura °C	Solvent	Normalitatea acidului	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$
25	Apă	0,1	$1,49 \times 10^{-3}$
25	50% Apă 50% Dioxan	0,1	$4,44 \times 10^{-4}$
25	50% Apă 50% Dioxan	0,5	$6,84 \times 10^{-4}$

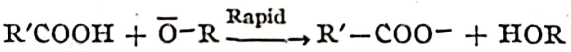
Formularea mecanismelor de hidroliză acidă sau bazică a produselor macromoleculare are ca model procesele similare de la substanţele micromoleculare. Sînt foarte răspîndite următoarele scheme de reacţie de hidroliză [1863, 1834*a*]:

— În mediu bazic:

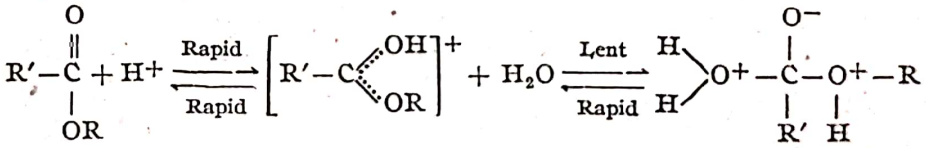


(3—115)

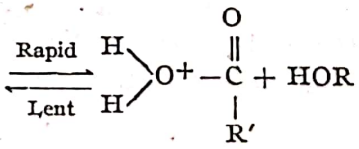
Complex intermediar

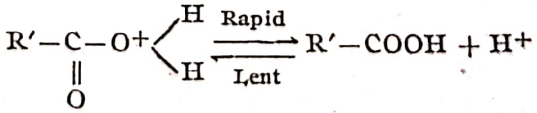


— În mediu acid [1864 a]



(3—116)





După un mecanism asemănător decurge şi hidroliza acidă a eterilor şi esterilor macromoleculari, fapt confirmat de investigaţiile efectuate de J. D. Stanonis şi alţii [1866] asupra polioximetilenelor.

Aspectul cantitativ al hidrolizei compuşilor macromoleculari a fost amplu dezvoltat de către I. Vancsó-Szmercsányi şi alţii [1865, 1867]. Autorii găsesc că viteza de hidroliză a poliesterilor este dependentă

de structura acestora ; funcţie de natura catalizatorului, influenţa factorului structural poate fi diferită. Astfel, polimerul pe bază de acid adipic şi etilen glicol în prezenţa acidului clorhidric hidrolizează de 280 ori mai repede decît polimerul obţinut din acid ftalic şi etilen glicol. În prezenţa acidului *p*-toluen sulfonic reacţia decurge numai de 18 ori mai repede [1865].

E. Szabó-Réthy şi I. Vancsó-Szmercsányi [1867] remarcă o puternică dependenţă a constantei vitezei de hidroliză $k_1 = k_2C$ de concentraţia catalizatorului (C) şi a poliesterului, în timp ce valoarea lui k_2 rămîne practic neschimbată într-un larg interval al concentraţiei de agent catalitic (tabela 226).

Tabela 226

Influenţa concentraţiei catalizatorului asupra constantei vitezei de hidroliză a poli(etilenglicol adipatului) (HCl, 105°C) [1867]

C_{HCl}, echiv/1 000 g	$k_1 \cdot 10^3$, min^{-1}	$k_2 = \frac{k_1}{C_{HCl}}$, $\left(\frac{echiv}{1\,000\ g}\right)^{-1} \cdot min^{-1}$
0,0140	1,98	0,141
0,0281	4,21	0,150
0,0562	8,51	0,151
0,1754	27,3	0,155

Datele experimentale probează o creştere liniară a constantei vitezei de hidroliză funcţie de concentraţia apei din solventul utilizat, pînă la o anumită mărime a acesteia. Valoarea critică a cantităţii de apă diferă de la un tip de catalizator la altul. Pentru acidul *p*-toluen sulfonic concentraţia apei este de 2%, în timp ce la folosirea HCl ea reprezintă 6%. Peste aceste valori cantitatea de apă practic nu afectează viteza de hidroliză.

Este interesant faptul că, natura catalizatorului acid nu influenţează asupra energiei de activare care se menţine între limitele 12,7—13,3 kcal/mol, foarte apropiate ca mărime cu valorile găsite la hidroliza alcalină [1865].

3.5.3.1.2. Aminoliza

Este întîlnită în sinteza poliamidelor cînd prezenţa diaminei libere (exemplu hexametilendiamină) poate provoca scindarea lanţurilor macromoleculare [1856]. Ca şi în cazul acidolizei gradul de scindare este direct proporţional cu cantitatea de diamină.

În figura 196 se prezintă curbele de variaţie a masei moleculare, funcţie de cantitatea de hexametilendiamină, în cazul reacţiei de aminoliză a poliamidelor.

Procesul poate fi reprezentat prin următoarea schemă:

$$\ldots -NH-(CH_2)_6-NH \mid CO-(CH_2)_4-CO-\ldots \quad H \mid NH-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow \qquad (3-117)$$

$$\rightarrow \ldots -NH-(CH_2)_6-NH_2 + H_2N-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-\ldots$$

care reţine în fapt o reacţie de reamidare, pentru care Porai-Koşiţ [1868] propune următorul mecanism:

$$R-NH_2 + R'-N\begin{matrix}R'''\\COR''\end{matrix} \rightarrow R-\overset{H}{\underset{H}{+N}}\begin{matrix}R'\\R'''\\COR''\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow R-NH-COR'' + R'-NH-R''' \qquad (3-118)$$

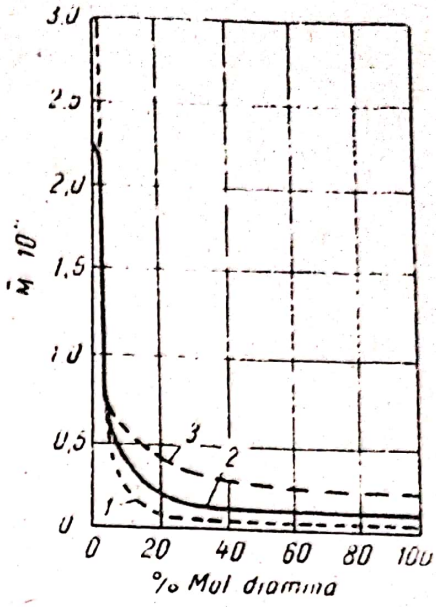


Fig. 196. Aminoliza poliamidelor în prezenţa hexametilendiaminei [1856]:

1 — $\bar{M}$ calculată cu relaţia $\bar{M} = \frac{22\,600}{\%,\ \text{mol. diamină}} + 116$; 2 — $\bar{M}$ determinată prin metoda grupelor finale; 3 — $\bar{M}$ determinată viscozimetric.

În cazul răşinilor anilino-formaldehidice acţiunea anilinei asupra compuşilor macromoleculari este mult accelerată de prezenţa acizilor şi se soldează cu scindarea lanţurilor polimere în fracţiuni mai mici printr-un act asemănător celui de reamidare [1856].

$$-CH_2-C_6H_4-NH-CH_2-C_6H_4-NH \mid CH_2-C_6H_4-NH- \ldots + C_6H_5-NH_2 \rightarrow \qquad (3-119)$$

$$\rightarrow -CH_2-C_6H_4-NH-CH_2-C_6H_4-NH_2 + C_6H_5-NH-CH_2-C_6H_4-NH-\ldots$$

3.5.3.1.3. Alcooliza

P. J. Flory [1859] studiază fenomenul de alcooliză la poliesteri pe bază de decametilenglicol şi acid adipic în prezenţa unor mici cantităţi de alcooli monofuncţionali sau de glicoli. El stabileşte că procesul respectă o cinetică de ordinul I. Reacţia care are loc în acest caz constă într-o reesterificare:

$$\ldots -O-(CH_2)_{10}-O \mid CO-(CH_2)_4-CO- \ldots \quad H \mid O-(CH_2)_{10}-OH \rightarrow \qquad (3-120)$$

$$\ldots -O-(CH_2)_{10}-OH + HO-(CH_2)_{10}-O-CO-(CH_2)_4-CO- \ldots$$

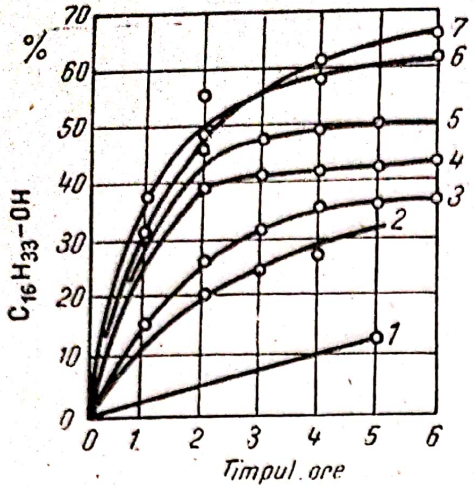
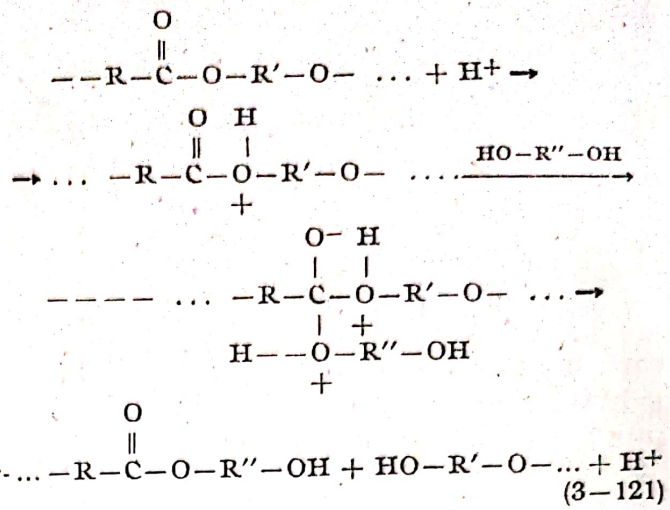


Fig. 197. Cinetica alcoolizei etilstearatului cu alcool cetilic [1864]:

1 — 184° fără catalizator; *2* — 184° cu cetilat de sodiu; *3* — 250° fără catalizator; *4* — 123° cu H_2SO_4; *5* — 169° cu H_2SO_4; *6* — 184° cu H_2SO_4; *7* — 250° cu cetilat de sodiu.

și decurge după următorul mecanism:

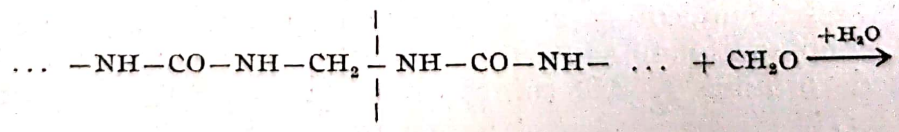


(3–121)

V. V. Korșak și S. V. Vinogradova [1864] studiază reacția de alcooliză în cazul sistemului stearat de etil-alcool cetilic. Datele experimentale reflectă o creștere a vitezei de alcooliză cu temperatura. Astfel la 184 °C, după 5 ore au intrat în reacție numai 12,2% din cantitatea totală a produselor inițiale, pe cînd la 250 °C după aceeași perioadă de timp a reacționat 66% din cantitatea totală a amestecului inițial (fig. 197). Procesul de reesterificare este accelerat de catalizatorii alcalini sau acizi; în prezența alcaliilor la 180 °C se transformă 35% din produsele inițiale iar în prezența acidului sulfuric 58,3%. Autorii menționați mai sus semnalează și în acest caz respectarea legii de dependență a gradului de distrucție de cantitatea de agent distructiv.

3.5.3.1.4. Formoliza

G. S. Petrov [cit. 1856] descoperă procesul de scindare al rășinilor ureo-formaldehidice care, încălzite la 90—95 °C în prezența aldehidei formice, trec dintr-o formă insolubilă în una solubilă. Autorul consideră că fenomenul este datorat actelor de formoliză care decurg, probabil, după schema:



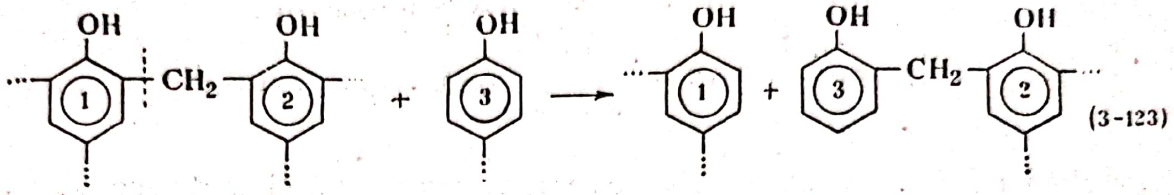
(3–122)

Deoarece factorul activ este metilenglicolul, se poate considera că reacția de mai sus este un caz particular al alcoolizei.

3.5.3.1.5. Fenoliza

A fost remarcată la încălzirea cu fenol a rășinilor fenol-formaldehidice în stadiul de rezol [1], cînd acestea trec la novolacuri — compuși solubili și fuzibili.

Mecanismul probabil al acestei transformări constă în ruperea legăturilor labile din rezol sub influența atomilor mobili de hidrogen din molecula fenolului, conform schemei:



(3-123)

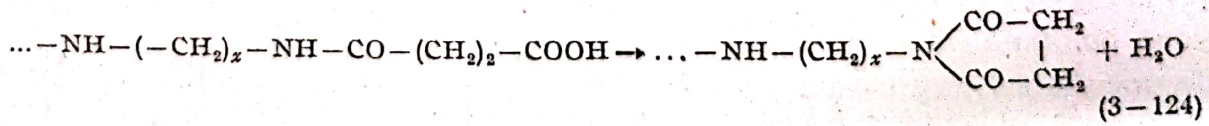
De remarcat că într-un asemenea proces are loc scindarea legăturii C—C în absența oricărui catalizator.

3.5.3.2. Reacții de schimb și distrucție

Pe lîngă reacțiile de scindare a lanțurilor macromoleculare sub acțiunea monomerilor, în procesul de policondensare, compușii macromoleculari pot participa la o serie de reacții degradative sau reacții de schimb cînd sînt implicate grupele funcționale terminale sau funcțiile interne caracteristice fiecărui tip de polimer [1775].

Reacțiile de schimb care se produc în timpul sau după policondensarea propriu-zisă realizează un echilibru dinamic între toate grupele funcționale din amestecul de reacție sau produse, fără a afecta numărul de specii moleculare formate în proces. Desfășurarea unor astfel de reacții, complet arbitrare, presupune ca toate grupele funcționale să fie echivalente atît din punct de vedere cinetic cît și termodinamic. Evident că, dacă grupele vor avea aceeași reactivitate, atunci raportul constantelor vitezelor reacției de schimb directe și inverse va fi același pentru toți centrii de reacție, rezultînd în consecință și echivalența termodinamică.

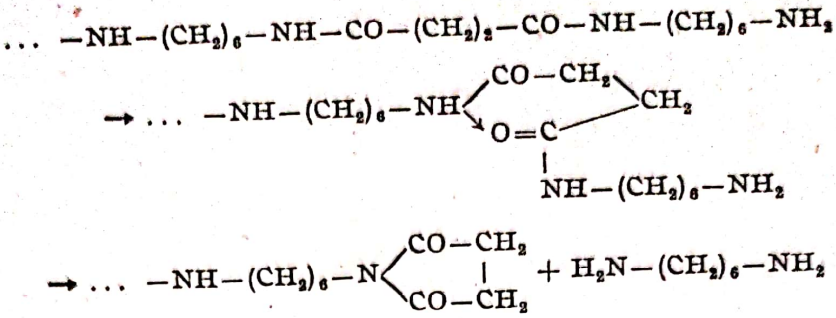
În mai multe cazuri de policondensare cu formare de poliamide plecînd de la acizi dicarboxilici cu două sau trei grupe metilenice sau diamine analoage lor (etilendiamina, triemetilendiamina), V. V. Korșak și colaboratorii [1869] au observat așa numitul „efect cicloimidic", care constă în apariția unor cicluri la capetele lanțului macromolecular. De exemplu, în cazul acidului succinic reacția pare a fi următoarea:



(3—124)

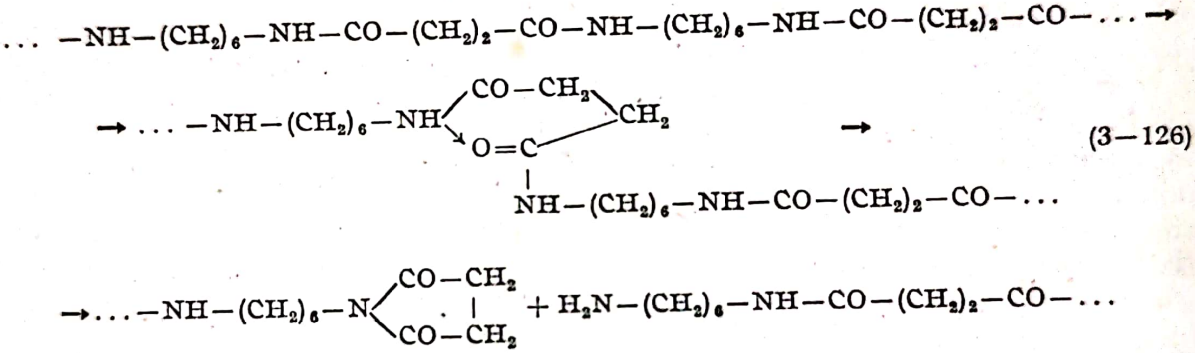
Ciclul apărut oprește creșterea lanțului, iar consecința este formarea de polimeri cu masă moleculară mică. Pentru acizi sau diamine cu lanț mai lung efectul cicloimidic este mai redus.

În sistemul hexametilendiamină şi acid succinic, ciclul succinimidic se poate forma şi ca urmare a ruperii moleculei de hexametilendiamină de la capătul lanţului crescător:



(3—125)

O schemă de reacţie asemănătoare se poate presupune şi pentru scindarea macromoleculelor undeva pe catenă şi formarea la capete a ciclurilor imidice şi respectiv a hexametilendiaminei:



(3—126)

O particularitate interesantă a efectului cicloimidic menţionată de V. V. Korşak şi colaboratorii săi [1869], o constituie faptul că în poliamida sintetizată, conţinutul grupelor aminice finale scade treptat pe parcursul procesului, în schimb, cel al grupelor carboxil scade brusc la valori foarte mici.

Reacţiile de schimb semnalate în procesele de policondensare cu participarea grupelor funcţionale terminale se observă îndeosebi la încălzirea unui amestec de homopoliamide, proces care sfîrşeşte prin formarea unui copolimer — amestec de poliamide [1870, 1871]. De exemplu, la încălzirea amestecului de poli(hexametilenadipamidă) cu poli(hexametilenizoftalamidă) se constată o scădere a temperaturii de înmuiere [1872] (fig. 198), sau a conţinutului de poli(hexametilenizoftalamidă) insolubilă în acid formic [1870] (fig. 199), care reflectă transformarea amestecului celor două poliamide într-un copolimer omogen (fig. 198) [1872].

De menţionat că procesul de trecere a amestecului de homopolimeri într-un copolimer obişnuit implică stadiul intermediar de formare a unui bloc-copolimer cu durată de existenţă scurtă.

Reacţiile de schimb cu participarea grupelor finale pot fi considerate analoage fenomenelor de acidoliză, aminoliză, glicoliză, studiate anterior

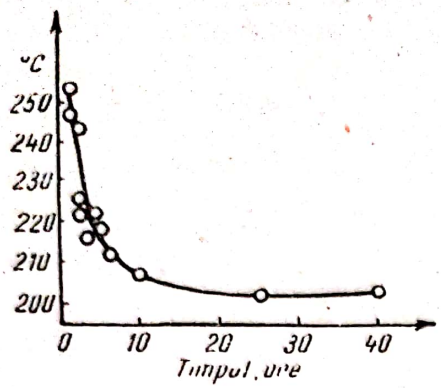


Fig. 198. Variația temperaturii de înmuiere a copolimerilor sistemului poli(hexametilenadipamidă)-poli(hexametilenizoftalamidă) funcție de durata încălzirii amestecului de polimeri omologi [1872].

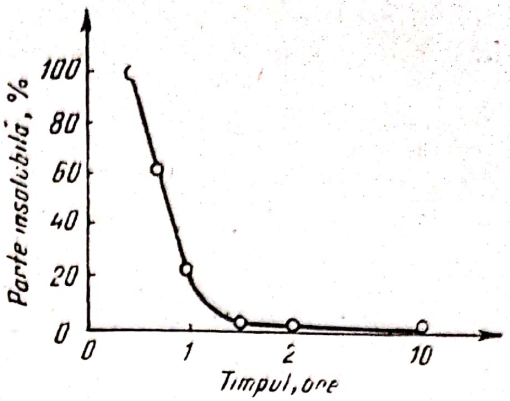


Fig. 199. Variația în timp a părții insolubile în acid formic din sistemul poli(hexametilenadipamidă)-poli(hexametilenizoftalimidă) (în %) [1870].

[1873]. De exemplu, pentru poliamide procesele de schimb de tipul acidolizei (*a*) și aminolizei (*b*) pot fi reprezentate astfel:

$$(a)\quad \ldots{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\underset{|}{\overset{|}{}}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\ldots \longrightarrow \qquad (3-127)$$

$$-NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}\underset{|}{\overset{|}{}}OH$$

$$\rightarrow \ldots{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}COOH + \ldots{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\ldots$$

$$(b)\quad \ldots{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\underset{|}{\overset{|}{}}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\ldots. \longrightarrow \qquad (3-127a)$$

$$\ldots{-}CO{-}R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\underset{|}{\overset{|}{}}H$$

$$\rightarrow H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\ldots + $$

$$+ \ldots{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}\ldots.$$

Asemenea reacții au fost puse în evidență la încălzirea amestecurilor de poli(hexametilenadipamidă) cu poli(ε-caprolactamă) sau poli(hexametilenazelainimidă) și poli(hexametilensebacamidă) cînd se constată o scădere treptată a temperaturilor de topire ale acestor amestecuri [1873].

Fenomene similare pot avea loc și prin interacțiunea catenelor intermediare cînd se face schimbul între grupele funcționale interne ale polimerilor [1874]. Prin analogie, aceste procese au fost numite „amidoliză" și „esterolizã" [1856].

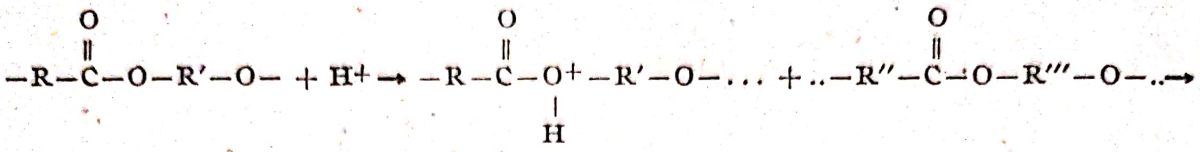
$$\ldots{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO \quad NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}\ldots \longrightarrow$$

$$-CO{-}R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH \quad CO{-}(CH_2)_5{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_5{-}NH{-}\ldots \qquad (3-128)$$

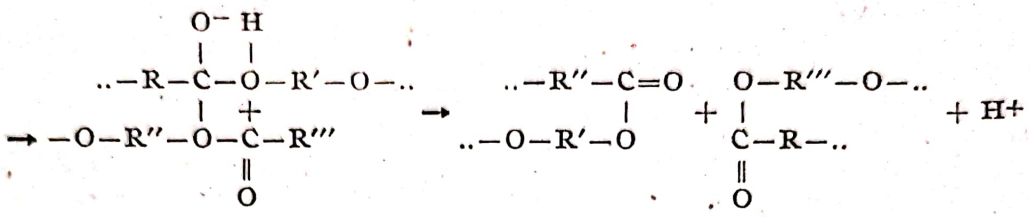
$$\ldots{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}\ldots$$

$$\longrightarrow \quad \ldots{-}CO{-}R{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_5{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_5{-}NH{-}\ldots$$

Schimbul interfuncțional poate fi catalizat de baze sau de acizi care acționează asemănător ca în procesele de acidoliză sau de alcooliză :

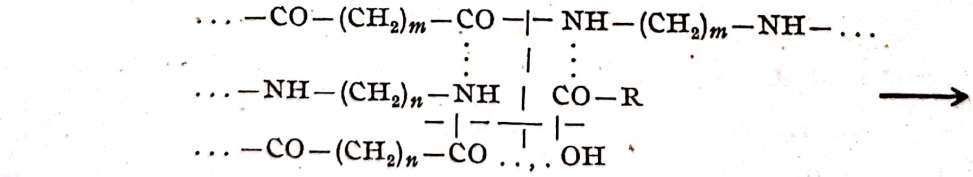


(3—129)

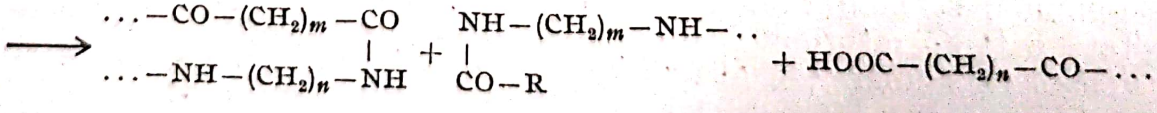


Studiul reacțiilor de schimb dintre două poliamide a arătat că echilibrul se accelerează prin adaosul de monomeri în mediul de reacție [1871], ceea ce dovedește rolul catalitic al acestora [1875]. Procesul de schimb are loc mai repede dacă se ia ca primă componentă o poliamidă iar a doua componentă un monomer. Pentru confirmarea acestei ipoteze au fost investigate reacțiile de schimb ale poliamidelor la care una sau ambele grupe finale sînt blocate spre a se împiedica participarea lor la reacție [1876]. Datele experimentale probează o reactivitate mult scăzută a lanțurilor poliamidice cu grupe terminale blocate, comparativ cu a lanțurilor netransformate. Faptul că și în acest caz au loc reacții de schimb, arată că asemenea procese se produc pe seama schimbului dintre legăturile amidice interne fără a fi absolut necesară prezența grupelor funcționale terminale [1877].

T. M. Frunze [1878] în lucrarea sa de disertație, explică mecanismul și acțiunea acceleratoare a monomerilor în reacțiile de schimb. Intermediar presupune că se formează un complex cu șase lanțuri :



(3—130)



V. V. Korșak și colaboratorii [1879] pun în evidență transformări similare între lanțurile macromoleculare ale diferiților polimeri. Astfel, la încălzirea poli((hexametilensebacinamidei) cu poli(etilensebacinatul) obțin copolimerul corespunzător și anume poliamidoesterul. Reacția de schimb are loc, de regulă, la temperaturi ridicate (290 °C); folosind drept catalizator oxidul de plumb s-a reușit coborîrea temperaturii pînă la 260 °C.

Pentru reacțiile de schimb care au loc la încălzirea amestecului a două poliamide cu formare de copoliamide, G. Champetier [1880] propune un mecanism în care se presupune formarea a două grupe amidice ce însoțesc separarea hexametilendiaminei:

$$\begin{matrix}\ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-NH-(CH_2)_6-NH_2\\ \ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-NH-(CH_2)_6-NH_2\end{matrix}\rightarrow \quad (3-131)$$

$$\begin{matrix}\ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO\\ \ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO\end{matrix}\!\!>\!N-(CH_2)_6-NH_2+H_2N-(CH_2)_6-NH_2$$

Într-o formă mai generală procesul se poate reprezenta astfel:

$$\begin{matrix}\ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-\ldots\\ \ldots-NH-R-NH-CO-R'-CO-NH-R-NH-CO-R'-CO-\ldots\end{matrix}\rightarrow \quad (3-131a)$$

$$\begin{matrix}\ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO\\ \ldots-NH-R-NH-CO-R'-CO\end{matrix}\!\!>\!N-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-\ldots$$
$$+\,H_2N-R-NH-CO-R'-CO-\ldots.$$

În urma unor astfel de reacții de schimb rezultă lanțuri ramificate care prin hidroliză dau poliamide mixte:

$$\begin{matrix}\ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO\\ \ldots-NH-R-NH-CO-R'-CO\end{matrix}\!\!>\!N-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-\ldots+H_2O \quad (3-132)$$

$$\rightarrow \ldots-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-COOH+$$
$$+\ldots-NH-R-NH-CO-R'-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-\ldots$$

Veridicitatea unei atari scheme este probată de faptul că masele moleculare ale poliamidei 6—10 obținută din oligomeri, determinate pe cale osmometrică și conductometrică diferă foarte mult între ele [1880]. Diferența depășește 50% și se explică prin prezența ramificațiilor.

Un proces asemănător este semnalat de către E. R. Bertozzi și colaboratorii săi [1881] în cazul polisulfurilor. Prezența bisulfurii de sodiu activează foarte mult legăturile bisulfurice în reacțiile de schimb.

$$R-S-S-R+R'-S-H\rightarrow R-S-S-R'+R-S-H \quad (3-133)$$

Posibilitatea realizării unei astfel de reacții a permis obținerea de copolimeri plecînd de la amestecuri de două polisulfuri prin încălzire la circa 90°C în prezența bisulfurii de sodiu:

$$-(CH_2-CH_2-S-S)_x+-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-S-)_x\rightarrow \quad (3-134)$$

$$\rightarrow -(CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-S-)_x$$

3.5.4. DISTRIBUȚIA MASELOR MOLECULARE

Pentru calculul distribuției maselor moleculare în funcție de gradul de avansare al reacției au fost dezvoltate două metode:

— *statistică* — care aplică calculele statistice bazate pe proprietățile sistemului ca un tot unitar;

— *cinetică* — care presupune o analiză a etapelor policondensării considerînd toate reacțiile între speciile de diferite dimensiuni ce conduc la compuși macromoleculari și rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale obținut.

Metoda statistică inițiată de către F l o r y și dezvoltată în mai multe lucrări [2, 1838, 1860, 1882—1885] deși prezintă unele dificultăți de calcul, în multe cazuri duce la rezultate exacte, în bună concordanță cu calculele cinetice [1886]. Această metodă aplică conceptele statisticii elementare și permite deducerea unei ecuații analitice care descrie distribuția dimensională a lanțurilor macromoleculare în policondensarea liniară. Trebuie precizat că rezultatele obținute se referă în principal la descrierea proceselor de policondensare în care participă cel mult două tipuri de grupe funcționale cu aceeași reactivitate.

Să presupunem un sistem de omo- sau eteropolicondensare liniară între monomeri de tip a—A—b sau a—A—a și b—B—b din care s-au luat cantități echivalente. Probabilitatea ca o grupă funcțională să fi reacționat la momentul t este dată de gradul de avansare al reacției α, în timp ce pentru a găsi o grupă funcțională nereacționată la același timp există probabilitatea $(1-\alpha)$.

Probabilitatea ca în numărul foarte mare de macromolecule să se afle o catenă ce conține x-meri este echivalentă cu determinarea fracției molare N_x a catenelor compuse din x-unități structurale.

Într-un lanț macromolecular care conține fie x-unități monomere obținute din omopolicondensarea monomerului de tip a—A—b, fie $x/2$ unități structurale dobîndite în urma reacției dintre doi monomeri vor exista $(x-1)$

$$x\ \text{a—A—b} \rightarrow \text{a} - (\text{A})_x - \text{b} \qquad (3-135)$$

grupe funcționale reacționate și o grupă nereacționată din fiecare tip.

$$x/2\ \text{a—A—a} + x/2\ \text{b—B—b} \rightarrow \text{a} - (\text{A—B})_{x/2} - \text{b} \qquad (3-136)$$

Probabilitatea totală P de a obține un lanț cu gradul de policondensare x (sau $x/2$), respectiv fracția molară a macromoleculelor cu exact x (sau $x/2$) unități structurale va fi dată de produsul între cele $(x-1)$ acte elementare ce se desfășoară cu probabilitatea α și $(1-\alpha)$ care exprimă grupa funcțională nereacționată din fiecare tip:

$$P = \alpha^{x-1}(1-\alpha). \qquad (3-137)$$

Scanned with OKEN Scanner

Numărul total de macromolecule de lungime x va fi dat de produsul între numărul de lanţuri de toate dimensiunile N şi probabilitatea totală P.

$$N_x = N\alpha^{x-1}(1-\alpha). \qquad (3-138)$$

Din ecuaţia Carothers $N = N_0(1-\alpha)$, deci:

$$N_x = N_0\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2. \qquad (3-139)$$

Cu ajutorul acestei relaţii se poate stabili cantitatea teoretică de monomeri nereacţionaţi în orice moment; pentru aceasta este suficient să dăm lui x valoarea 1 şi atunci:

$$N_1 = N_0(1-\alpha)^2. \qquad (3-139a)$$

Dacă se neglijează diferenţa care există între masa moleculară a unităţii structurale şi masa moleculară a monomerului, se poate transforma ecuaţia (3—139) spre a obţine fracţia gravimetrică W_x a lanţurilor x-mere:

$$W_x = \frac{N_x \cdot x \cdot m}{N_0 \cdot m} = x \cdot \alpha^{x-1}(1-\alpha)^2. \qquad (3-140)$$

Curbele de distribuţie numerică şi ponderală a macromoleculelor pentru diferite grade de avansare a reacţiei sînt prezentate în figura 200.

Se poate vedea că funcţia de repartiţie numerică scade monoton odată cu creşterea gradului de policondensare. Totodată rezultă că, monomerul este specia moleculară prezentă totdeauna în cantitatea cea mai mare, indiferent de gradul de conversie, însă fracţia gravimetrică a monomerului scade brusc către o valoare neglijabilă la un grad de conversie mai mare de 90% (fig. 200). Pe măsură ce gradul de policondensare creşte, curba de distribuţie gravimetrică se aplatizează foarte mult; maximul acesteia se obţine pentru $x = -\frac{1}{\ln \alpha}$ şi este situat în apropierea gradului de policondensare mediu numeric fără a-i fi identic.

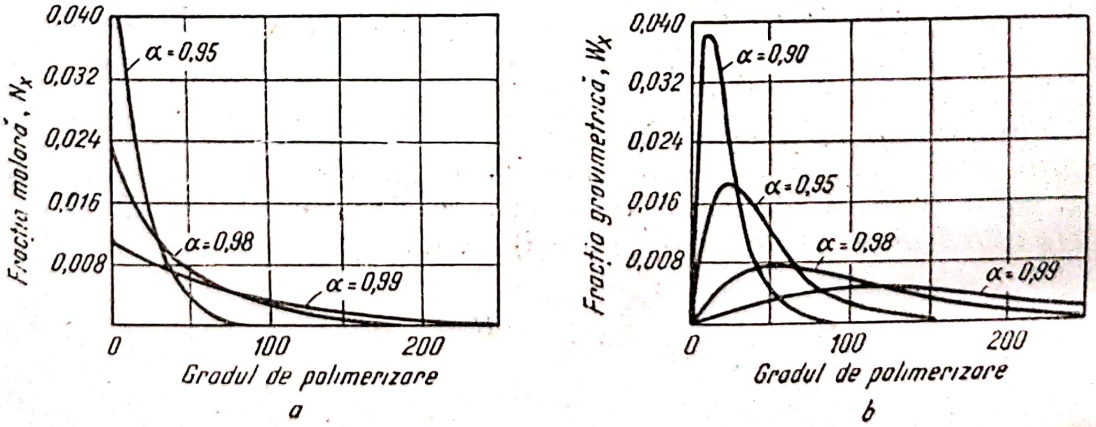


Fig. 200 Curbele de distribuţie:
a — numerică; şi *b* — ponderală a macromoleculelor după relaţiile (3—139) şi (3—140) [2].

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul ecuațiilor lui F l o r y se pot calcula valorile gradului mediu de policondensare numeric și gravimetric:

$$\overline{P}_n = \frac{\Sigma x \cdot N_x}{\Sigma N_x} = \sum_{x=1}^{\infty} x \cdot P = \sum_{x=1}^{\infty} x \cdot \alpha^{x-1}(1-\alpha) = \tag{3-141}$$

$$= (1-\alpha)(1+2\alpha+3\alpha^2+.) = 1+\alpha+\alpha^2+\alpha^3+---$$

Suma seriei geometrice obținute va fi:

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1-\alpha}. \tag{3-141a}$$

Pentru gradul de polimerizare mediu gravimetric se poate scrie:

$$\overline{P}_w = \sum_x x \cdot W_x = \sum_x x^2\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2 = (1-\alpha)^2 \sum_x x^2\alpha^{x-1} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}. \tag{3-142}$$

De remarcat că raportul celor două mărimi,

$$\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1+\alpha \tag{3-143}$$

tinde la doi atunci cînd gradul de avansare al reacției tinde la unu, cu alte cuvinte cînd gradul de policondensare devine foarte mare. Aceasta corespunde așa numitei distribuții a maselor moleculare celei mai probabile, care presupune echireactivitatea grupelor funcționale în toate etapele procesului de policondensare precum și neglijarea reacțiilor secundare (de schimb, de distrucție etc.).

Pentru procesele de policondensare însoțite de reacții de schimb, distribuția cea mai probabilă este determinată de echilibrul atins între speciile macromoleculare de diferite dimensiuni și mai puțin de vitezele inițiale de formare a acestor specii printr-un mecanism particular. În asemenea sisteme, dacă energia liberă de formare a unei legături dintre un x-mer și un y-mer este independentă de x și y, și dacă numărul de molecule din sistem se menține constant, atunci cînd procesele de interschimb continuă tinzînd spre echilibru, probabilitatea ca un segment oarecare să fie parte a unui n-mer va fi dată de relația (3—139). Aceste ipoteze au fost verificate de către P. J. F l o r y [1860].

Presupunînd o masă de polimer în care interschimbul are loc liber, însă numărul mediu de catene de o anumită lungime rămîne constant, N_x va defini numărul moleculelor cu x unități iar N numărul total de molecule. Fie N_0 numărul total de meri (unități); atunci

$$\sum_{x=1}^{\infty} N_x = N \tag{3-144}$$

și

$$\sum_{x=1}^{\infty} x \cdot N_x = N_0. \tag{3-145}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din totalul de N molecule existente în sistem, N_1 revin polimerului alcătuit dintr-o unitate, N_2 revin polimerului alcătuit din două unități etc. Modul în care aceste molecule pot fi distribuite este dat de expresia:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} N_i!}. \qquad (3-146)$$

Se va avea în vedere că numai lungimile moleculelor ce au un număr de meri mai mare ca zero vor contribui la produs, deoarece $0! = 1$.

Relația (3—146) este dedusă în ideea că energia liberă a formării unei legături între un x-mer și y-mer este independentă de x și y.

La echilibru va exista o probabilitate maximă de stări egal probabile, deci un W maxim, sau o entropie maximă. Probabilitatea W modificîndu-se în timp, condiția de maxim presupune ca $\ln W = 0$ [1860].

Logaritmînd ecuația (3—146) se obține:

$$\ln W = \ln N! - \sum_{i=1}^{\infty} \ln N_i!. \qquad (3-147)$$

La echilibru se poate scrie:

$$\frac{d \ln W}{dt} = 0, \qquad (3-148)$$

sau:

$$\frac{d \ln N!}{dt} - \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{\infty} \ln N_i! = 0. \qquad (3-149)$$

Deoarece, $\frac{d \ln N!}{dt} = 0$ (în baza ec. (3—144) iar ordinea de diferențiere și însumare se poate interschimba, rezultă că:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{dt} \ln N_i! = 0. \qquad (3-150)$$

Pentru un număr foarte mare de N_i se poate aplica aproximația S t i r l i n g:

$$\ln N \simeq N \ln N - N, \qquad (3-151)$$

sau prin înlocuire:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{dt} (N_i \ln N_i - N_i) = 0, \qquad (3-152)$$

ceea ce se poate reda și prin:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{dt} (N_i \ln N_i) - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{dt} N_i = 0. \qquad (3-153)$$

Scanned with OKEN Scanner

Al doilea termen al diferenței este zero, deoarece $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = N$, iar $\frac{dN}{dt} = 0$. Diferențierea primului termen conduce la:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i d \ln N_i}{dt} + \sum_{i=1}^{\infty} \ln N_i \frac{dN_i}{dt} = 0. \qquad (3-154)$$

Primul termen al sumei va fi egal cu zero pe considerentul că $d \ln N_i = \frac{dN_i}{N_i}$ care în final conduce la diferențiala relației (3—144).

Pentru rezolvarea termenului al doilea din relația (3—154) se face apel la metoda coeficienților nedeterminați a lui L a g r a n g e:

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{dN_i}{dt} = 0, \qquad (3-155)$$

și

$$\frac{dN_0}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} i \frac{dN_i}{dt} = 0. \qquad (3-156)$$

Se multiplică cele două relații cu coeficienții ε și respectiv β, pozitivi:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon \frac{dN_i}{dt} = 0, \qquad (3-157)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \beta i \frac{dN_i}{dt} = 0. \qquad (3-158)$$

Se însumează ecuațiile (3—157), (3—158) și al doilea termen al ecuației (3—154):

$$\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon \frac{dN_i}{dt} + \sum_{i=1}^{\infty} \beta i \frac{dN_i}{dt} + \sum_{i=1}^{\infty} \ln N_i \frac{dN_i}{dt} = 0. \qquad (3-159)$$

Termenul i din această ecuație este:

$$(\varepsilon + \beta \cdot i + \ln N_i) \frac{dN_i}{dt} = 0. \qquad (3-160)$$

În condițiile de echilibru vom avea egalitatea:

$$(\varepsilon + \beta \cdot i + \ln N_i) = 0; \quad i = 1, 2, 3 \ldots \qquad (3-161)$$

sau

$$N_i = e^{-\varepsilon - \beta i}. \qquad (3-162)$$

Pentru a evalua pe ε și β, valoarea lui N_i din ecuația (3—162) se înlocuiește în relațiile (3—144) și (3—145) obținând:

$$N = \frac{e^{-\varepsilon} \cdot e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}}, \qquad (3-163)$$

$$N_0 = \frac{e^{-\varepsilon} \cdot e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})^2}. \qquad (3-164)$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea acestor relații funcție de $e^{-\varepsilon}$ și $e^{-\beta}$ conduce la expresiile:

$$e^{-\varepsilon} = \frac{N^2}{N_0 - N}, \tag{3—165}$$

$$e^{-\beta} = 1 - \frac{N}{N_0}. \tag{3—166}$$

Substituind valorile pentru $e^{-\varepsilon}$ și $e^{-\beta}$ în (3—162) se ajunge la relația (3—167,

$$N_i = \left(\frac{N^2}{N_0 - N}\right)\left(\frac{N_0 - N}{N_0}\right)^i \tag{3—167}$$

care, prin multiplicare și divizare cu termenul $\frac{N_0 - N}{N_0}$, precum și prin introducerea noțiunii de grad de desăvîrșire a reacției α, conduce la ecuația (3—168):

$$N_i = N_0(1 - x)^2\alpha^{i-1}, \tag{3—168}$$

identică cu relația (3—139) dedusă anterior.

În principiu, distribuțiile cele mai probabile pot fi calculate și pentru cazuri mai complexe urmînd aceeași procedură dar dificultățile cresc corespunzător.

Literatura menționează noi date privind distribuția maselor moleculare pentru diferite sisteme de policondensare în care s-au avut în vedere reacțiile de ciclizare [1882], reticulare [1887, 1888], sau posibilitățile multiple de reacție ale monomerilor [1889, 1890] „duplicația", respectiv creșterea lungimii polimerului pe seama interacțiunii lanțurilor cu agenți bifuncționali [1891, 1892] etc.

Au apărut studii asupra unor sisteme mai complexe cum sînt cele în care se formează geluri [1893], reticulări [1894—1896], se desfășoară reacții de schimb și distrucție [1897—1899] ori se manifestă influența altor factori [1900], însă pentru fiecare caz relațiile la care s-a ajuns prezintă un caracter mai mult sau mai puțin complicat. De exemplu, pentru un proces de policondensare în care unul din monomeri se află în exces ($q < 1$), F l o r y [2] stabilește următoarea expresie de corelație a funcției de distibuție ponderală cu raportul monomerilor q:

$$\bar{P}_w = \frac{x \cdot q^{\frac{x-1}{2}}(1 - q)^2}{1 + q}, \text{ pentru } \alpha = 100\%. \tag{3—169}$$

Există relativ puține date experimentale care să verifice aplicabilitatea relațiilor statistice în cazul diferitelor sisteme de policondensare. Din acest motiv se impune o anumită precauție în utilizarea lor practică.

O bună concordanță între teorie și practică este obținută de către G. B. T a y l o r [1901] în studiul distribuției maselor moleculare la poli(hexametilenadipamidă) pe care o separă în 46 fracțiuni prin precipitare fracționată. Rezultatele sînt prezentate în figura 201.

Scanned with OKEN Scanner

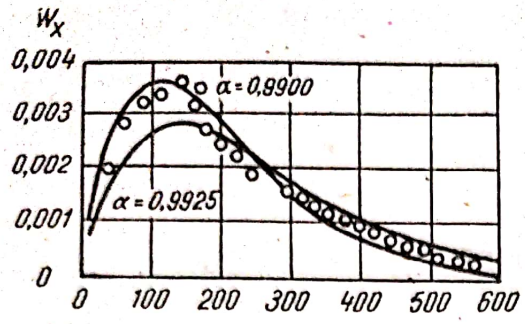


Fig. 207. Distribuţia maselor moleculare a poli(hexametilenadipamidei) obţinută experimental prin fracţionare (punctele) şi teoretic pe baza relaţiei (3—140) pentru două valori ale gradului de conversie [1901].

De mare importanţă pentru distribuţia maselor moleculare sînt procesele secundare care însoţesc policondensarea şi care afectează compoziţia fracţionară a produselor obţinute.

Drept o consecinţă a proceselor de schimb şi de distrucţie este continua nivelare a lungimii lanţurilor macromoleculare, respectiv micşorarea polidispersităţii polimerilor de policondensare. În această ordine de idei, V. V. Korşak [1856] examinează modificarea compoziţiei fracţionare a poliamidelor în procesul de acidoliză. Pentru aceasta pleacă de la un amestec de două fracţiuni pure de poliamidă cu masele moleculare $M_1 = 30\,000$ şi $M_2 = 100\,000$ şi apelează pentru caracterizarea polidispersiei la coeficientul de polidispersitate $K = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. Datele obţinute sînt prezentate în tabela 227.

Tabela 227

Modificarea coeficientului de polidispersitate şi a valorilor medii ale maselor moleculare ca rezultat al distrucţiei [1856]

%, mol acid	M_1 Prima fracţie	M_2 A 2-a fracţie	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
0,0	30 000	100 000	46 000	65 000	1,41
0,1	25 200	71 400	37 200	48 300	1,29
0,5	18 800	33 400	24 000	25 100	1,09
1,0	12 900	20 000	16 200	16 850	1,04
2,0	8 870	11 100	9 806	9 980	1,01

Pe măsură ce procesul de scindare avansează masele moleculare ale celor două fracţiuni scad. Faptul că indicele de polidispersitate se micşorează continuu (fig. 202), reflectă o diminuare mai rapidă a masei moleculare medii gravimetrice. Tendinţa lui de a lua valori egale cu unitatea indică creşterea omogenităţii produsului de policondensare.

G. I. Kudriavţev, N. D. Katorjnov şi A. D. Krutikov [1902] urmăresc influenţa structurii substanţelor iniţiale asupra compoziţiei fracţionare a poliamidelor, pe baza a trei tipuri de poliamide: poli (ε-capronamida) (capron), poli(hexametilenadipamidă) (amid) şi poli (enantoamida) (enant) cu acelaşi grad de polimerizare — 184. Datele obţinute indică o deosebire netă între compoziţiile fracţionare ale celor

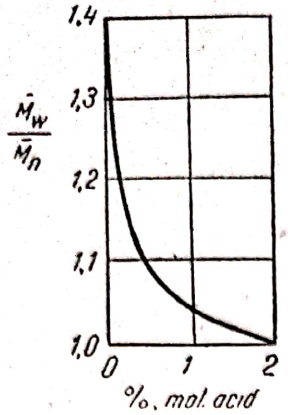


Fig. 202. Modificarea coeficientului de polidispersitate în procesul de acidoliză [1856]

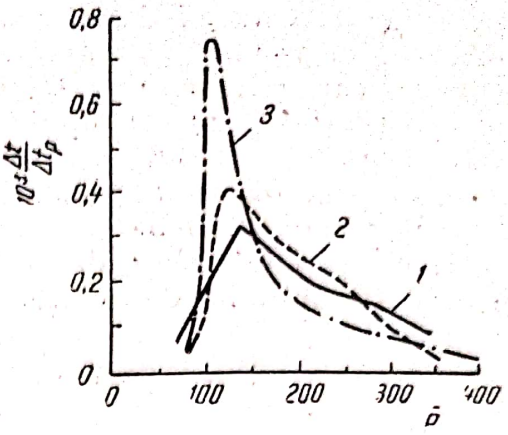


Fig. 203. Compoziția fracționară a poliamidelor [1902]:
1 — poli (ε-caproamidă) nestabilizată ($\bar{P} = 184$); *2* — poli(enantoamida); ($\bar{P} = 185$); *3* — poli-(hexametilenadipamida) ($\bar{P} = 184$).

trei eșantioane (fig. 203). Cea mai îngustă distribuție s-a găsit la poli(hexametilenadipamidă), iar cea mai largă la poli(ε-capronamidă).

Cercetarea compoziției fracționare a poliamidelor (fig. 204) și a poliesterilor(fig. 205) [1856] a arătat că aceste produse sînt foarte omogene, lipsesc fracțiunile cu mase moleculare mari, iar cele cu grad de polimerizare scăzut sînt prezente în cantități mici.

Din diagrama 205 se observă o netă discordanță între curbele diferențiale experimentale și cea calculată după relația (3—140). Această abatere rezultă din faptul că la deducerea statistică a funcției de distribuție F l o r y s-a studiat un caz de policondensare în care erau excluse reacțiile secundare de distrucție și de schimb.

Trebuie menționat, că ecuațiile lui F l o r y se verifică mulțumitor în multe cazuri [1903], abaterile situîndu-se la valori de pînă la 10%. În sfîrșit, metoda statistică prezintă neajunsul că nu conduce către o

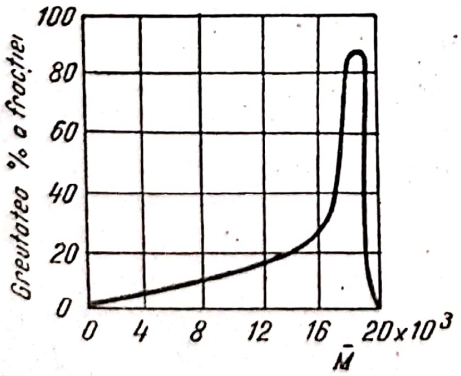


Fig. 204. Curba diferențială de distribuție după masa moleculară a unei poliamide [1856].

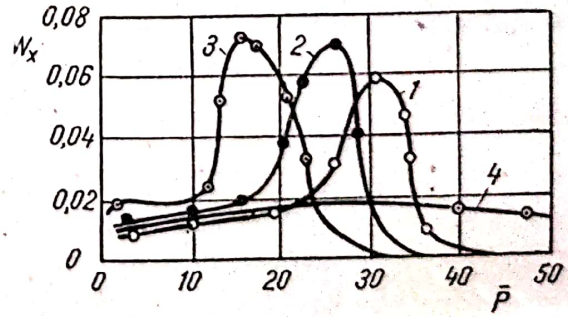


Fig. 205. Curbele diferențiale de distribuție după masa moleculară în cazul poliesterilor [1856]:
1 — $\alpha = 0{,}965$; *2* — $\alpha = 0{,}962$; *3* — $\alpha = 0{,}930$; *4* — curba teoretică după F l o r y pentru $\alpha = 0{,}962$.

Scanned with OKEN Scanner

expresie generală care să descrie policondensarea unui amestec arbitrar de monomeri. În asemenea cazuri ea reclamă efectuarea de calcule statistice pentru fiecare sistem în parte, rezolvarea lor fiind extrem de dificilă chiar și în situațiile relativ simple.

Relații asupra distribuției celei mai probabile a maselor moleculare se pot obține și pe baza ecuațiilor cinetice [1904]. În acest scop se presupune un sistem în care monomerii au fost luați în cantități stoichiometrice, iar ecuația cinetică este de ordinul II.

Din definiția gradului de avansare al reacției rezultă:

$$1 - \alpha = \frac{\text{COOH}}{\text{COOH}_0} \tag{3—170}$$

Deoarece, $\frac{\mathrm{d[COOH]}}{\mathrm{d}t} = -k_a[\text{COOH}]^2$, iar $k_1 = k_a[\text{COOH}]_0$ vom obține:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k_1(1 - \alpha)^2. \tag{3—171}$$

Integrarea acestei ecuații conduce la:

$$\frac{1}{1 - \alpha} = 1 + k_1 t = \bar{P}_n. \tag{3—172}$$

Dispariția monomerului este rezultatul reacției acestuia cu toți x-merii. Concentrația totală a x-merilor este dată de ecuația (3—173), iar viteza de dispariție a monomerului de ecuația (3—174):

$$N = \sum_{s=1}^{\infty} N_s = N_0(1 - \alpha), \tag{3—173}$$

$$-\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = 2k_aN_1\sum_{s=1}^{\infty} N_s = 2k_aN_1N_0\ (1 - \alpha) = 2\ k_1N_1(1 - \alpha). \tag{3—174}$$

Din relația (3—171) $\mathrm{d}t$ poate fi convertit la $\mathrm{d}\alpha$ și ecuația de dispariție a monomerului devine:

$$-\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}\alpha} = 2\ N_1/(1 - \alpha), \tag{3—175}$$

iar prin integrare:

$$N_1 = N_0(1 - \alpha)^2, \tag{3—176}$$

deoarece, $N = N_0(1 - \alpha)$, fracția molară a monomerului este

$$n_1 = \frac{N_1}{N} = 1 - \alpha. \tag{3—177}$$

Acest rezultat este similar cu cel dedus pe cale statistică. Deoarece x-merul este format prin reacțiile s-merilor cu $(x - s)$-meri și dispare prin reacția x-merilor cu un s-mer oarecare se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}N_x}{\mathrm{d}t} = -2\ k_aN_xN + (2\ k_a/2)\sum_{s=1}^{\infty} N_sN_{x-s}. \tag{3—178}$$

Scanned with OKEN Scanner

Împărțirea prin doi în ultimul termen este necesară deoarece suma, după cum se arată, consideră fiecare termen de două ori. Trecînd de la dt la dp și ținînd seama că $N = N_0(1 - \alpha)$, $k_1 = k_a N_0$ și $N_1 = N_0(1 - \alpha)^2$ se obține ecuația (3—179):

$$\frac{dN_x}{d\alpha} = -\frac{2N_x}{1-\alpha} + \left(\frac{1}{N_1}\right)(N_1 N_{x-1} + N_2 N_{x-2} \cdots), \qquad (3-179)$$

sau

$$\frac{dN_x}{N_x} = -\frac{2\,d\alpha}{1-\alpha} + \left(\frac{N_{x-1}}{N_x} + \frac{N_2}{N_1}\frac{N_{x-2}}{N_x} + \frac{N_3}{N_1}\frac{N_{x-3}}{N_x} - - -\right) d\alpha. \qquad (3-180)$$

Soluția ecuației (3—180) este:

$$\frac{N_x}{N_{x-1}} = \alpha, \quad \frac{N_x}{N_{x-2}} = \alpha^2 \text{ etc.}, \qquad (3-181)$$

sau

$$N_x = \alpha^{x-1}(1-\alpha)^2. \qquad (3-182)$$

La un rezultat identic se ajunge prin integrarea relației (3—180) știind că toți cei $(x - 1)$ termeni din paranteză sînt egali fiecare cu $1/\alpha$, conform soluției admise (3—181). După calcul se obține:

$$\ln N_x = 2 \ln (1-\alpha) + (x-1) \ln\alpha, \qquad (3-183)$$

sau

$$N_x = \alpha^{x-1}(1-\alpha)^2.$$

Prin urmare, considerațiunile cinetice conduc la aceeași relație de distribuție a maselor moleculare fără a se impune de la început necesitatea echilibrului în sistem.

J. G. Watterson și J. W. Stafford [1905] efectuează un studiu teoretic privind influența produsului secundar asupra echilibrului procesului de policondensare precum și calculul distribuției maselor moleculare în sistemele aflate la echilibru. Relațiile stabilite prezintă aceeași formă ca și ecuația Flory dată pentru procesele de policondensare ireversibile.

De remarcat că, schema cinetică propusă de către J. G. Watterson și J. W. Stafford este valabilă atît pentru procesele în care se elimină cît și pentru cele în care lipsește produsul secundar, deoarece concentrația produsului micromolecular reprezintă o mărime constantă în condițiile de echilibru.

Metoda cinetică ajunge mult mai simplu și mai riguros la stabilirea distribuției maselor moleculare, chiar în cazurile de policondensare mai complicate apelînd la scrierea și rezolvarea ecuațiilor cinetice care descriu procesul.

Ca exemplu, se pot cita calculele cinetice efectuate de către L. M. Pismen și S. I. Cucianov [1906, 1907] asupra unui sistem de policondensare omogenă ireversibilă a doi monomeri bifuncționali în care grupele reactive ale unuia dintre monomeri au fost diferite din punct de vedere al reactivității (s-a lucrat pe un sistem cu trei tipuri de grupe funcționale). Ei admit, că două grupe funcționale nu sînt capabile să

Scanned with OKEN Scanner

reacţioneze între ele dar pot reacţiona cu a treia. De asemenea, activitatea grupelor funcţionale a fost considerată constantă, iar pe toată durata procesului nu există influenţă reciprocă între centrii activi ai aceluiaşi monomer.

În urma stabilirii şi rezolvării ecuaţiilor cinetice L. M. Pismen şi S. I. Cuciano v [1907] găsesc o relaţie de distribuţie a maselor moleculare ce concordă mulţumitor cu cea stabilită de către L. C. Case [1889] pe cale statistică:

$$c_x = \frac{C_x}{M} = (\alpha_1\alpha_2)^{(x-1)/2}(A.\ \alpha_1\alpha_2 + D), \qquad (3-184)$$

şi $c_1 = A$

unde:

c_x reprezintă distribuţia concentraţiei lanţurilor x-mere;

C — concentraţia macromoleculelor x-mere;

M — suma concentraţiilor unităţilor monomere;

α_1 şi α_2 — fracţiunile transformate din grupele funcţionale de cele două tipuri;

$$A = \frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)}{8} \text{ şi}$$

$$D = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{8}.$$

Se vede că, dacă grupele funcţionale ce diferă ca reactivitate vor reacţiona identic, atunci $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, iar relaţia (3—184) devine:

$$C_x = M\,\alpha^{x-1}(1 - \alpha)^2 \qquad (3-185)$$

şi

$$C_1 = M(1 - \alpha)^2, \qquad (3-186)$$

expresii analoage ecuaţiilor (3—139) şi (3—139a) stabilite anterior pe cale statistică.

Pe baza funcţiei de distribuţie exprimată prin relaţia (3—184) se pot deduce şi în acest caz expresiile gradului mediu de policondensare numeric $\bar{P}_n$ şi gravimetric $\bar{P}_w$, respectiv a coeficientului de polidispersitate $K = \bar{P}_w/\bar{P}_n$:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{2 - (\alpha_1 + \alpha_2)}; \quad \bar{P}_w = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + 2)^2}{4(1 - \alpha_1\alpha_2)},$$

$$K = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)(2 + \alpha_1 + \alpha_2)^2}{8(1 - \alpha_1\alpha_2)}. \qquad (3-187)$$

Pentru cazul particular $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ rezultă:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \alpha}; \quad \bar{P}_w = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \text{ şi } K = 1 + \alpha. \qquad (3-187a)$$

Din relaţiile (3—187) remarcăm că la aceleaşi conversii $(\alpha_1 + \alpha_2)/2 = q = \alpha$, gradul mediu de policondensare $\bar{P}_n$, în procesul considerat nu

depinde de raportul activităţii centrilor de reacţie din molecula monomerului. În schimb, valorile lui P_w şi K vor fi mai mari pentru reactivităţi identice ale celor două grupe funcţionale. Cu alte cuvinte, pentru aceleaşi valori ale lui $\overline{P}_n$, în acest tip de procese se va obţine o distribuţie mai largă atunci cînd grupele funcţionale ale monomerului au aceeaşi reactivitate [1907].

Este important de reţinut că metoda cinetică de calcul, aplicată la un sistem de policondensare omogenă ireversibilă cu trei tipuri de grupe funcţionale, poate fi extinsă şi asupra unor procese mult mai complexe.

3.6. POLICONDENSAREA LA TEMPERATURĂ JOASĂ, INTERFAZICĂ

În procedeul de policondensare interfazică doi componenţi cu capacitate de reacţie mare se dizolvă în două lichide nemiscibile, dintre care unul, în majoritatea cazurilor, este apa [1910, 1911]. În faza apoasă se dizolvă o diamină sau un diol şi se adaugă o bază ca acceptor al produselor secundare de reacţie. În faza organică, care poate fi tetraclorură de carbon, benzen, toluen, hexan, diclormetan etc, se dizolvă cloranhidrida unui acid dicarboxilic. Polimerul se formează în apropierea limitei de separare între cele două lichide (fig. 206), motiv pentru care procedeul poartă denumirea de policondensare interfazică (interfacială).

Reacţia de policondensare interfazică îşi are originea într-o serie de lucrări mai vechi [1912], fiind utilizată pentru prima dată în sinteza de esteri şi amide, fără să fie semnalată însă ca procedeu de obţinere a compuşilor macromoleculari. Reluînd o bună parte din aceste experimente W. H. Carothers [1] arată că în sistemele de reacţie menţionate, pe lîngă compuşi ciclici micromoleculari se obţin şi cantităţi apreciabile de polimeri, consemnînd în acest fel posibilitatea utilizării reacţiei de condensare interfazică în sinteza macromoleculară. Cu toate acestea o aplicabilitate largă a procedeului se semnalează după 1959, cînd se foloseşte cu mult succes în sinteza unor polimeri de policondensare sau chiar de polimerizare prin migrare (interacţiunea dintre izocianaţi, diamine şi glicoli, epoxizi şi diamine etc).

Gama polimerilor sintetizaţi prin policondensare interfazică este foarte largă şi variată (tabela 228). Se pot obţine poliamide, poliesteri, poliuretani, policarbonaţi, polisulfuri, sau se pot realiza polimeri a căror sinteză este practic imposibilă prin variantele clasice datorită instabilităţii termice, a infuzibilităţii reactanţilor sau a produselor de reacţie.

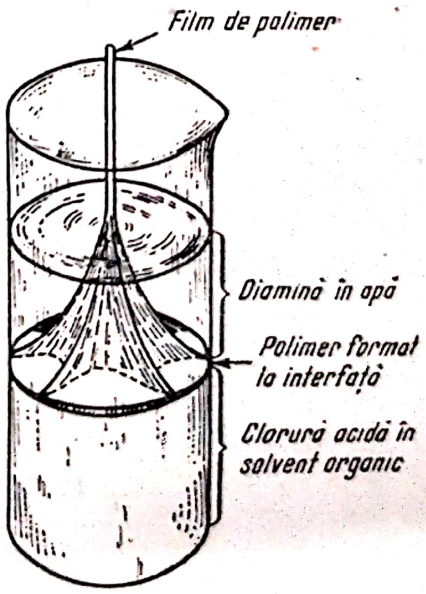


Fig. 206. **Formarea unui film de polimer într-un sistem de policondensare interfazică fără agitare [1913]**

Tabela 228

Exemple de reacţii de policondensare la temperatură joasă (policondensare interfazică)

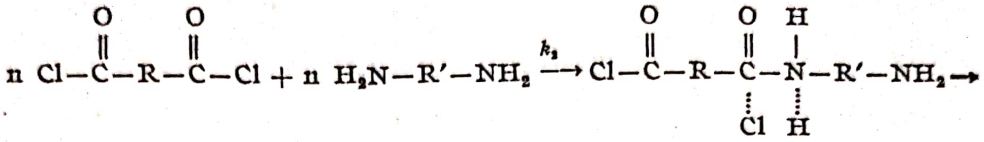
Tipul de polimer	Grupe reactive		Funcţiunea internă	Literatura
	Faza organică	Faza apoasă		
Poliamide	$-CO-Cl$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-CO-$	[1914, 1915]
Carbamide (ureice)	$Cl-CO-Cl$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-CO-\overset{\vert}{N}-$	[1910, 1916]
	$Cl-CO-\overset{\vert}{N}-$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-CO-\overset{\vert}{N}-$	
	$-N=CO$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-CO-\overset{\vert}{N}-$	
Poliuretani	$-O-CO-Cl$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-CO-O-$	[1910, 1911, 1917]
	$-N=CO$	$-OH$	$-\overset{\vert}{N}-CO-O-$	
Polisulfamide	$-SO_2-Cl$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-SO_2-$	[1918]
Polifosforamide	$Cl-\overset{\overset{O}{\Vert}}{\underset{\underset{R}{\vert}}{P}}-Cl$	$-\overset{\vert}{N}-H$	$-\overset{\vert}{N}-\overset{\overset{O}{\Vert}}{\underset{\underset{R}{\vert}}{P}}-NH-$	[1919]
Poliesteri	$-CO-Cl$	$-OH$	$-CO-O-$	[1917, 1920]
Policarbonaţi	$Cl-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-Cl$	$-OH$	$-O-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-O-$	[1921]
Polisulfonaţi	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{\underset{\underset{O}{\Vert}}{S}}-Cl$	$-OH$	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{\underset{\underset{O}{\Vert}}{S}}-O-$	[1922]
Polibenzimidazoli	$-CO-Cl$	$-\overset{\vert}{N}-H$ (Tetraamine aromate)	$-CO-\overset{\vert}{N}-$	[1923]
Polichelaţi	Tetracetone	Săruri metalice		[1924, 1925]
Politioesteri	$-CO-Cl$	$-SH$	$-CO-S-$	[1942]
Poliepoxizi	$HO-Ar-OH$	Epiclorhidrină	$-Ar-O-\overset{\vert}{C}-\overset{\vert}{C}-$ ($\overset{\vert}{C}-OH$)	[1943]

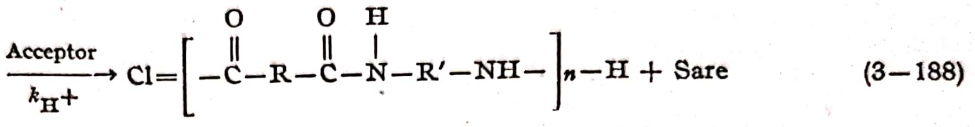
3.6.1. MECANISMUL ŞI TOPOCHIMIA POLICONDENSĂRII INTERFAZICE

Reacţiile care stau la baza policondensării interfazice sînt cele obişnuite, între două grupe funcţionale cu reactivitate ridicată aparţinînd aceleiaşi combinaţii sau la două substanţe diferite. Specificul lor constă în viteza mare de interacţiune, deci procesul este influenţat de fenomenele de difuzie.

Scanned with OKEN Scanner

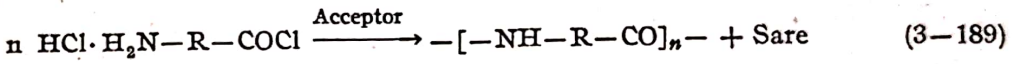
Un exemplu tipic îl constituie reacţia între diamine şi dicloranhidridele acizilor dicarboxilici, care decurge după un mecanism de substituţie bimoleculară (SN_2) [1914, 1915] cu formarea intermediară a unei amide protonate, de la care protonul este uşor îndepărtat de către acceptori.





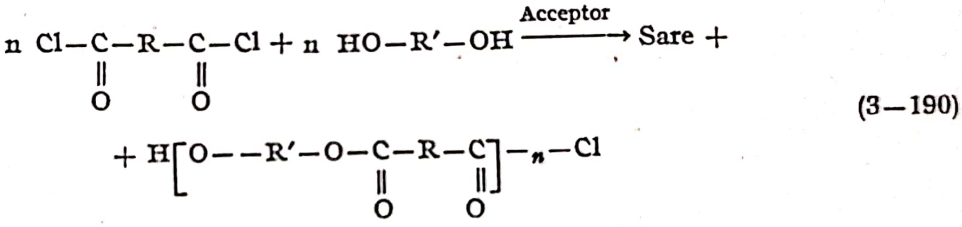
$$k_{H^+} > k_2 > k_{reacţie}$$

Poliamide au fost sintetizate de asemenea pornind de la clorhidraţii cloranhidridelor aminoacizilor [1775]:



(3—189)

Asemănător, poliesterii se pot obţine prin interacţiunea diolilor cu dicloranhidridele [1917, 1920]:



(3—190)

Acceptorul de proton poate fi: o bază dizolvată în faza apoasă, grupa $-NH_2$ a diaminei ori a lanţului macromolecular în cazul sintezei poliamidelor, sau chiar apa.

Principial, reacţia de policondensare interfazică poate avea loc pretutindeni unde este posibilă interacţiunea unor grupe reactive. Aşa cum s-a spus, fenomenul se desfăşoară într-o zonă situată în apropierea limitei de separare dintre două lichide nemiscibile fiecare cu un rol bine determinat.

Majoritatea polimerilor hidrofobi se formează în faza organică, în timp ce faza apoasă constituie solventul pentru diamine sau glicoli, precum şi mediul în care se fixează şi se îndepărtează produsul secundar al reacţiei [1910, 1926, 1927].

Deşi primele etape în sinteza unor astfel de polimeri pot începe la limita de separare, acumularea ulterioară a verigilor se produce de obicei în faza organică. Nu sînt probe pentru desfăşurarea unor atari procese în faza apoasă. Într-o astfel de situaţie cloranhidrida utilizată ar trebui să fie solubilă în apă şi cu mare stabilitate hidrolitică.

Referindu-se la mecanismul de obţinere a poliamidelor P. W. Morgan şi S. L. Kwolek [1926] socot că, procesul de policondensare interfazică începe cu difuzia diaminei din faza apoasă spre cea organică unde întîlneşte dicloranhidrida acidului dicarboxilic prezentă în concentraţie

Scanned with OKEN Scanner

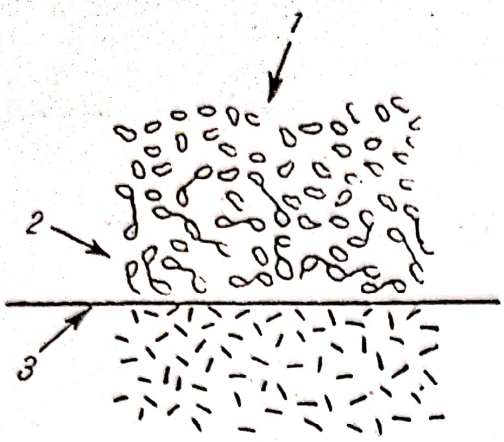


Fig. 207. Schema policondensării interfazice a diaminei cu cloranhidrida în perioada de început [1775]:
1 — cloranhidrida din solventul organic; *2* — polimerul format; *3* — suprafața de separare.

mult mai mare și se acilează la ambele capete. Următoarele molecule de diamină se ciocnesc cu pelicula formată din oligomeri purtători de grupe cloranhidridice, iar difuzate în masă, întîlnesc molecule de dicloranhidridă a acidului dicarboxilic (fig. 207). Procesul continuă pe seama reacției dintre oligomeri și diamină. Concentrația și mărimea oligomerilor crește pînă cînd se formează un strat de compus macromolecular.

Se poate afirma că polimerul este rezultatul reacției ce decurge cu viteză mai mare; este importantă de asemenea probabilitatea ca diamina să reacționeze mai repede cu oligomerii decît cu o nouă moleculă de dicloranhidridă.

Deoarece viteza de reacție este apreciabilă, procesul va depinde de modul în care difuzează reactanții către zona de reacție. Astfel, pentru a obține un polimer cu masă moleculară mare este necesar un astfel de raport al vitezelor de transfer al reactanților încît la zona de policondensare să ajungă cantități echivalente ale acestora. Prin urmare, sistemul va fi sensibil la factori care modifică viteza de transfer a diaminei către faza organică, viteza reacției, precum și solubilitatea polimerului.

S-a spus că locul de desfășurare al procesului este cu preponderență faza organică. Cu toate acestea s-a găsit că în sinteza poliesterilor din bisfenoli și cloranhidride, policondensarea interfazică se desfășoară în faza apoasă.

Revenind la sinteza poliamidelor, se crede că procesul se desfășoară după următoarea schemă: reacția are loc în cîteva straturi prin care diamina difuzează dinspre zona de separare. Primul strat de polimer se formează cînd cantitatea de diamină este egală cu cantitatea de dicloranhidridă a acidului dicarboxilic. În acest stadiu polimerul se blochează cu grupe aminice, iar diamina se deplasează în stratul următor. Astfel concentrația dicloranhidridei în primele stadii ale procesului este mai mare decît cea a diaminei. În plus, cantitatea de diamină scade ca urmare atît a creșterii distanței de la interfază, cît și a necesității de a difuza prin primele straturi de polimer. Suprafețele peliculei formate vor fi diferite din punct de vedere al maselor moleculare medii ale lanțurilor constituente, iar valoarea lor se va modifica funcție de concentrația inițială a reactanților.

În același context, V. V. Korșak și colaboratorii săi [1927] constată că pelicula polimeră formată în primul moment are masa moleculară mult mai mare decît următoarele. Figura 208 redă curbele de titrare turbidimetrică ale poli(hexametilenadipamidei) obținută în sistemul apă-benzen în condiții statice. Din diagramă se vede cum poziția fracționară a poliamidei se schimbă cu durata reacției. Acest lucru rezultă din

Scanned with OKEN Scanner

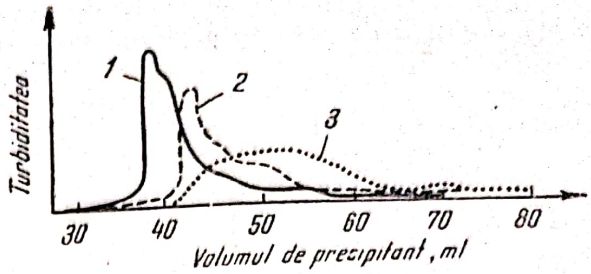


Fig. 208. Curbele de titrare turbidimetrică ale poli(hexametilenadipamidei) obținută în condiții statice la diferite durate de reacție [1927]:
1 — 1 minut; *2* — 180 minute; *3* — 1020 minute.

faptul că procesul de formare se încetinește mult în timp și din această cauză noile cantități de monomer sînt supuse într-o măsură mai mare acțiunilor distructive.

Mecanismul obținerii polimerilor cu mase moleculare mari în primele momente ale procesului nu este bine cunoscut. Se pare că la limita de separare a fazelor, unul din reactanți, îndeosebi diamina ca urmare a activității sale superficiale, formează un strat în care grupele aminice se așază în același plan. Prin introducerea cloranhidridei, chiar la un exces al acesteia, moleculele ei vor „coase" stratul de diamină dînd un produs macromolecular. În acest fel limita de separare între faze se comportă ca o matrice în care se așază moleculele unuia dintre monomeri.

L. B. Sokolov și T. L. Kruglova [1928] consideră că reacția nu are loc nici în faza apoasă nici în cea organică, ci chiar în pelicula de polimer. Cele două componente difuzează către zona de separare întîlnindu-se în stratul de polimer; diamina din faza apoasă prin pelicula polimeră spre faza organică, iar cloranhidrida din faza organică în peliculă pînă la zona de separare (figura 209). Această concluzie s-a confirmat prin valoarea raportului constantelor de difuzie calculată din concentrațiile monomerilor pentru masa moleculară maximă. Dacă difuzia s-ar desfășura unilateral, raportul ar admite valoarea zero sau infinit. Practic însă mărimea lui variază între 5 și 8 [1777], ceea ce probează că se produce o difuzie concomitentă a reactanților către limita de separare.

Se poate spune că reacția se limitează la un strat superficial a cărui grosime depinde de solubilitatea diaminei în faza organică.

V. V. Korșak, S. V. Vinogradova și A. S. Lebedeva [1929] studiind formarea poliesterilor din dian și diclorura acidului izoftalic, găsesc că prezența clorurii de sodiu în faza apoasă nu influențează nici randamentul nici viscozitatea soluției de poliarilat (tabela 229). Urmare

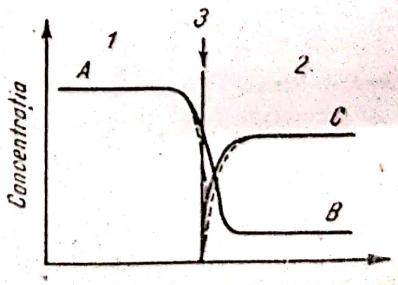


Fig. 209 Variația concentrației reactanților inițiali în policondensarea interfazică, funcție de distanța de la suprafața de separare [1928]: *Linia plină* — concentrația pînă la începerea reacției; *linia punctată* — concentrația în timpul reacției:
A — concentrația aminei în faza apoasă; *B* — concentrația aminei în faza organică; *C* — concentrația cloranhidridei; *1* — faza apoasă; *2* — faza organică; *3* — suprafața de separație.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 229

Influenţa cantităţii de NaCl asupra randamentului şi viscozităţii în triclorezol a poliarilatului [1929]*

Raport molar cloranhidridă : dian : NaCl	Randamentul în polimer, %	Viscozitatea poliarilatului
1,0 : 1,0 : 0,0	85	1,16
1,0 : 1,0 : 0,5	79	1,17
1,0 : 1,0 : 0,75	89	1,12
1,0 : 1,0 : 1,0	—	1,28
1,0 : 1,0 : 1,5	74	1,12
1,0 : 1,0 : 2,0	80	1,06
1,0 : 1,0 : 10,0	84	1,20
1,0 : 1,0 : 15,0	81	1,04

* Concentraţia soluţiilor substanţelor de plecare 0,1 mol/l.

acestui fapt, autorii apreciază că policondensarea interfazică într-un astfel de sistem decurge la limita de separare a fazelor, deoarece solubilitatea mică a fenolaţilor în faza organică şi a cloranhidridelor în cea apoasă, determină diferenţierea între mecanismul poliamidării şi cel al poliesterificării [1775]. În cazul poliesterilor pelicula creşte dinspre partea fazei apoase iar la poliamide din cea organică (fig. 210).

Mecanismul policondensării interfazice este determinat în bună măsură de zona în care se desfăşoară procesul care se poate modifica sub influenţa diferiţilor factori.

În ultimul timp literatura consemnează utilizarea aminelor terţiare şi cuaternare de amoniu în sisteme de policondensare interfazică, unde aceste amine manifestă atît acţiune superficial-activă cît şi catalitică [1930—1937].

În sinteza policarbonaţilor (din fosgen şi bisfenoli) [1938] acţiunea catalitică a aminelor terţiare (trietilamină, clorură de trietilbenzil amo-

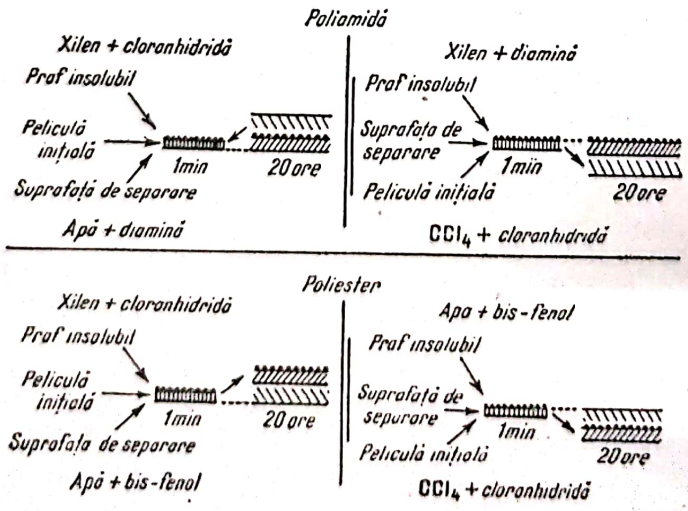


Fig. 210. Creşterea peliculei de polimer la suprafaţa de separare a fazelor [1775].

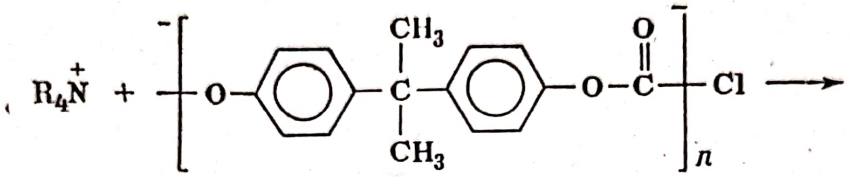
niu etc.) poate fi dată pe seama unor complecşi ai acestora cu bisfenolul sau grupa hidroxil a oligomerului. Pentru început în sistem se formează cationi de tipul:

$$R_3N + HOH \rightleftharpoons R_3N^+H + OH^- \quad (3-191)$$

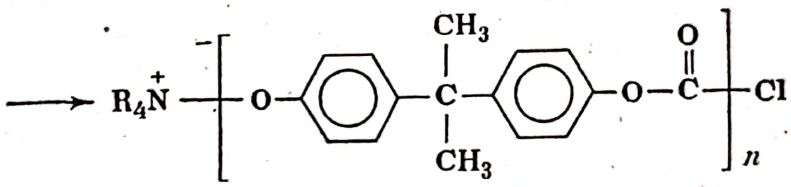
şi

$$R_3N^+Cl^- \rightleftharpoons R_4N^+ + Cl^-$$

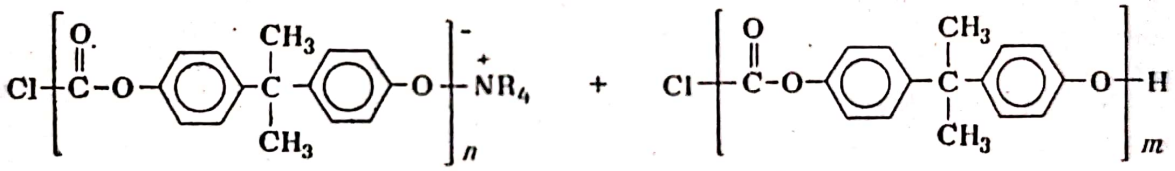
care împreună cu catena crescătoare generează săruri conform schemei:



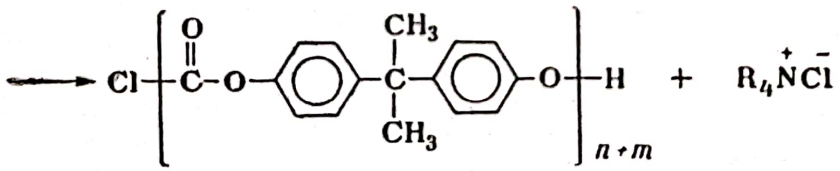
(3-192)



care sînt uşor solubile în faza organică unde reacţionează cu extremităţile cloranhidridice ale macromoleculelor:



(3-193)



În acest fel, creşterea lanţurilor macromoleculare are loc nu numai la suprafaţa de separare a două faze sau în apropierea ei, ci şi în interiorul fazei organice, respectiv viteza de creştere a catenei polimere este mai mare la o viteză constantă de hidroliză a capetelor cloranhidridice.

De menţionat că aminele terţiare şi cuaternare acţionează mult mai încet cînd se utilizează drept fază organică un lichid care nu dizolvă policarbonatul, comparativ cu cazul în care acesta este dizolvat. Din acest motiv, sub influenţa combinaţiilor aminelor terţiare şi cuaternare de amoniu, o creştere mai rapidă a lanţului va fi înregistrată la catenele macromoleculare solubile. Evident că, în cazul aminelor insolubile în alcalii şi a celor incapabile de a forma săruri cuaternare de amoniu cu ionii fenoxidici nu se va manifesta acţiunea catalitică descrisă mai sus.

Mecanismul policondensării interfazice este în bună măsură determinat de structura şi însuşirile (densitate, masă moleculară, capacitate de umflare)

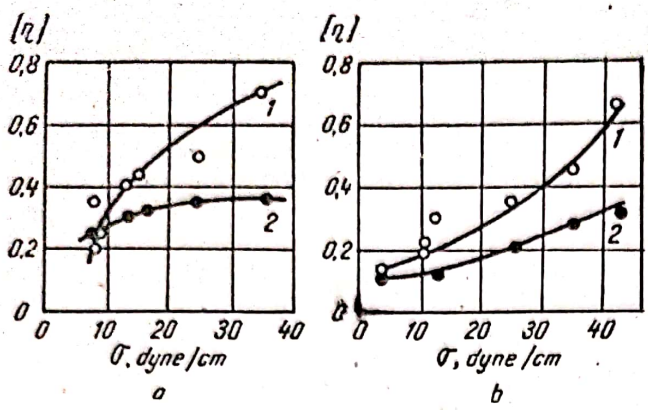


Fig. 211. Dependența masei moleculare a poli(-*p*-fenilentereftalamidei) de mărimea tensiunii superficiale la limita de separare între faze [1941]:

1 — cu agitare; *2* — fără agitare; *a* — faza organică = octan; *b* — faza organică = CCl_4.

a primei pelicule de polimer formată la zona de separare între faze. Aceasta deoarece gradul de împachetare al peliculei determină difuzia monomerilor către interfază, respectiv creșterea ulterioară a masei moleculare. La rîndul său, structura stratului primar de polimer este influențată de valoarea tensiunii superficiale la limita de separare lichid-lichid. Cu cît tensiunea interfazică este mai mare, cu atît va fi mai crescută densitatea și masa moleculară a polimerului format.

În condițiile unei tensiuni superficiale ridicate, lanțurile macromoleculare se așază ordonat, în stare întinsă și orientată la interfață ceea ce împiedică reacțiile secundare de ciclizare, în schimb favorizează apariția unei pelicule rezistente și de densitate mare [1939]. Pentru sistemele cu tensiune interfazică mică, polimerul format va avea un aspect de gel afînat.

Cu toate că acest rol al zonei de separare între faze nu este cunoscut în adîncime, există numeroase preocupări pentru elucidarea influenței ce o exercită limita de separare lichid-lichid și tensiunea interfazică în obținerea polimerilor cu mase moleculare mari [1926, 1933, 1933a, 1940] Astfel, L. V. Tureţkii și L. B. Sokolov [1941] stabilesc, în cazul reacțiilor de poliamidare că masa moleculară este cu atît mai mare cu cît tensiunea superficială este mai ridicată. Figura 211 consemnează cîteva din rezultatele lor experimentale, obținute în sinteza poli(-*p*-fenilentereftalamidei) atît în cazul sistemelor staționare cît și în cele cu agitare.

Similar, N. V. Mihailov și colaboratorii [1940] arată că, spre a se obține un produs macromolecular în sistemul hexametilen diamină-clorură de adipil, tensiunea superficială nu trebuie să fie mai mică de 9—10 dyne/cm (tabela 230).

Modificarea tensiunii superficiale prin introducerea agenților activi de suprafață, spre exemplu săruri ale aminelor terțiare și cuaternare de amoniu, se va reflecta în valorile maselor moleculare ale produselor sintetizate [1938]. De exemplu, adaosul de mici cantități de trietilamină sau clorură de trietilbenzilamoniu la sistemul de policondensare fosgen-dian, determină o creștere a masei moleculare cu 300%. Se precizează că acțiunea pozitivă a substanțelor amintite este remarcată numai cînd în faza apoasă se găsește o bază alcalină. Rolul acestor agenți superficial activi este de a frîna migrarea fosgenului spre zona de reacție și, după cum s-a arătat mai sus, de a mări viteza de dizolvare a polimerului în faza organică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 230

Dependența masei moleculare a polimerului de tensiunea superficială în sistemul hexametilendiamină-clorură de adipil [1940]

σ, dyne/cm	η_{sp} (0,5% în tricrezol)	Aspectul polimerului
1,84	0,23	Suspensie
2,25	0,20	Suspensie
7,00	0,53	Fulgi
14,70	0,70	Fibră

În plus, O. V. Smirnova și colaboratorii [1938] stabilesc că masa moleculară a policarbonaților crește cu lungimea radicalului alchilic din amine sau sărurile lor.

3.6.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ POLICONDENSAREA INTERFAZICĂ

S-a menționat deja că policondensarea interfazică este influențată de un număr mare de parametri care pot fi controlați astfel ca să permită dirijarea procesului în condiții optime pentru sinteza polimerilor. Printre cei mai importanți factori se numără: raportul și concentrația reactanților, temperatura, viteza reacției de policondensare, puritatea reactanților, durata procesului, solubilitatea polimerului (natura fazei organice), cantitatea de acceptor de protoni etc.

În cele ce urmează vom discuta o parte din parametrii menționați, în special cei care afectează randamentul și masa moleculară a polimerului. *Raportul și concentrația reactanților:* Specific pentru policondensarea interfazică este faptul că se pot obține compuși cu grade de polimerizare mari chiar dacă se pleacă de la un raport neechimolecular al reactanților [1915, 1944]. Spre deosebire de policondensarea de echilibru, procedeul heterofazic este mai puțin sensibil la excesul unuia dintre monomeri, astfel că, în unele sinteze, se poate vorbi de o independență a masei moleculare față de raportul substanțelor inițiale (fig. 212).

De reținut totuși că această remarcă privește mai frecvent sinteza poliamidelor (din diamine și dicloranhidride) și nu se întîlnește practic niciodată la poliarilații obținuți

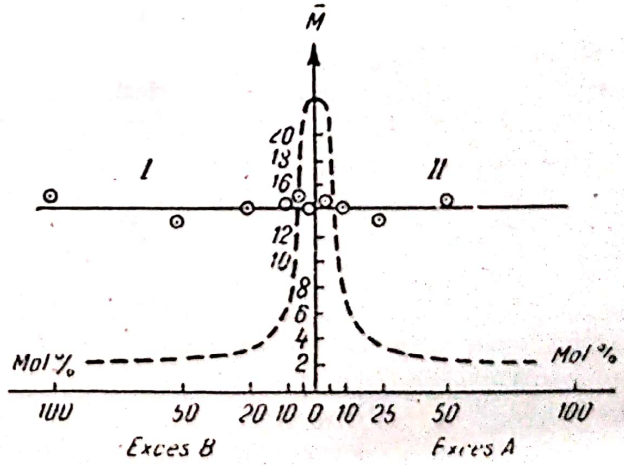


Fig. 212. Variația masei moleculare a poliamidei funcție de raportul reactanților: A-hexametilendiamină; B-Cloranhidrida acidului adipic [1915];
I—policondensare interfazică; II—policondensare în topitură.

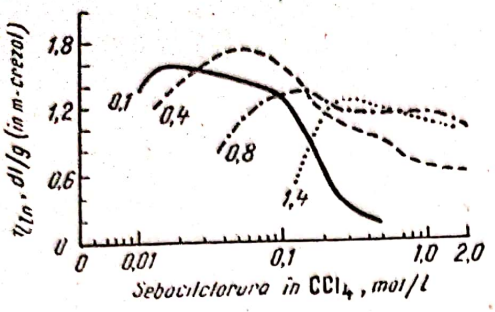


Fig. 213. Variaţia viscozităţii soluţiei de poliamidă 6,10 funcţie de concentraţia substanţelor iniţiale (cifrele de pe curbe reprezintă concentraţia diaminei în moli/l) [1926].

din bis-fenoli şi dicloranhidride [1945]. Aceasta demonstrează că reacţia interfazică în acest caz nu este limitată de factorii de difuzie iar mecanismul procesului se apropie mai mult de policondensarea de echilibru. De altfel a fost dovedit că, în sinteza heterofazică a poliesterilor, raportul dintre reactanţi este mai apropiat de unitate (0,75—1,3) decît în cazul poliamidelor (5—6 : 1).

Concentraţia substanţelor iniţiale exercită o influenţă însemnată asupra masei moleculare şi a randamentului în polimer. Într-o anumită măsură, modificarea concentraţiei prin diluţie determină schimbarea coeficienţilor de difuzie a reactanţilor către zona de reacţie şi prin aceasta a echimolecularităţii grupelor funcţionale în zonă. Se poate găsi o concentraţie optimă a substanţelor iniţiale căreia îi corespund randament şi grade de policondensare maxime [1915, 1946]. În sinteza poliamidei 6,10 pentru o diluţie oarecare, valoarea cea mai mare a masei moleculare corespunde raportului diamină : cloranhidridă de 6,5 : 1 [1926], stabilit în baza dependenţei viscozităţii polimerului de raportul reactanţilor. În acest scop s-a păstrat constantă concentraţia diaminei modificîndu-se cea a cloranhidridei în faza organică (fig. 213).

Din diagramă se vede că în partea stîngă a maximelor, unde conţinutul de diamină este mai ridicat decît cel corespunzător raportului menţionat, curbele sînt mult mai abrupte ceea ce poate fi considerat rezultatul difuziei pronunţate a diaminei în faza organică şi a formării unei pelicule de polimer mai puţin dense. În partea dreaptă fenomenul este analog cu menţiunea că dicloranhidrida are o solubilitate mai mică în faza apoasă iar difuzia se limitează la zona de desfăşurare a reacţiei.

În funcţie de natura solventului şi a substanţelor iniţiale are loc o deplasare corespunzătoare a rapoartelor optime ale concentraţiilor reactanţilor pentru care se obţine valoarea maximă a maselor moleculare [1947—1949]. Cînd una din fazele utilizate extrage bine diamina (exemplu cloroformul), pentru a menţine valoarea optimă a raportului monomerilor se impune folosirea în sistem a unor concentraţii mai mari de dicloranhidridă. Cu toate acestea legea modificării valorilor maximale ale maselor moleculare nu este cunoscută.

O metodă adecvată de studiu pentru reacţiile de policondensare interfazică este cea de modelare matematică, metodă care permite stabilirea cu multă eleganţă a influenţei oricărui factor de bază asupra procesului de sinteză a polimerilor.

Iu. V. Sarikov, M. I. Fedotova şi L. B. Sokolov [1950] construiesc un model matematic pentru un sistem de policondensare care pleacă de la reactanţi dizolvaţi în lichide nemiscibile cu locul de desfăşurare al reacţiei în una din cele două faze. Modelul ia în considerare transferul de masă între faze precum şi transportul în limitele fazei disperse,

Scanned with OKEN Scanner

stabilind influenţa diferiţilor parametri asupra gradului de policondensare al produsului. Astfel, pentru a se atinge mase moleculare mari este necesar ca viteza de reacţie între grupele funcţionale să fie apreciabilă, iar cei doi reactanţi să circule în contra curent.

La un raport echimolecular al substanţelor de start, se obţine un polimer cu masă moleculară limitată deşi în sistem lipsesc reacţiile secundare de întrerupere ale catenei. Aceasta probează că limitarea gradului de policondensare este condiţionată nu numai de reacţiile de întrerupere dar şi de difuzia frînată a monomerilor către zona de reacţie.

Coroborarea datelor referitoare la influenţa raportului dintre substanţele iniţiale asupra gradului de policondensare al polimerului, au permis formularea următoarelor concluzii [1777]:

— maximul masei moleculare corespunde unui raport neechimolecular al monomerilor;

— curba dependenţei masei moleculare de excesul unuia din monomeri prezintă asimetrie şi este mult aplatizată comparativ cu cea de la policondensarea de echilibru.

Influenţa purităţii reactanţilor. Prezenţa impurităţilor în masa monomerilor utilizaţi în policondensarea interfazică are ca efect scăderea masei moleculare a polimerului [1940]. În cazul cînd aceste impurităţi sînt substanţe monofuncţionale, acţiunea lor constă în blocarea grupelor reactive terminale şi întreruperea creşterii catenei respective în acea direcţie [1944].

Micşorarea gradului de policondensare la adaosul de combinaţii monofuncţionale depinde atît de reactivitatea acestora comparativ cu cea a monomerului cît şi de viteza lor de difuzie din faza lichidă către zona de reacţie. În parte influenţa unor astfel de adaosuri este condiţionată şi de coeficientul lor de distribuţie [1926]. Cu cît combinaţia va pătrunde mai mult în faza unde are loc reacţia, cu atît va produce un efect mai pronunţat asupra masei moleculare a polimerului. Spre exemplu, la sinteza poliamidelor este de aşteptat ca cea mai mare influenţă să o prezinte substanţele monofuncţionale solubile în faza organică întrucît reacţia de formare a polimerului se desfăşoară în această fază.

Figura 214 redă curbele dependenţei gradului de policondensare în funcţie de cantitatea substanţelor monofuncţionale din sistem.

Alături de combinaţiile monofuncţionale, impurităţile de natura substanţelor superficial active pot micşora masa moleculară a polimerilor datorită acţiunii lor asupra valorii tensiunii interfazice.

Natura fazelor lichide. Considerînd un sistem uzual alcătuit dintr-o fază organică şi una apoasă, prima va juca cel mai important şi complex rol în reacţiile interfazice. Natura solventului organic influenţează viteza

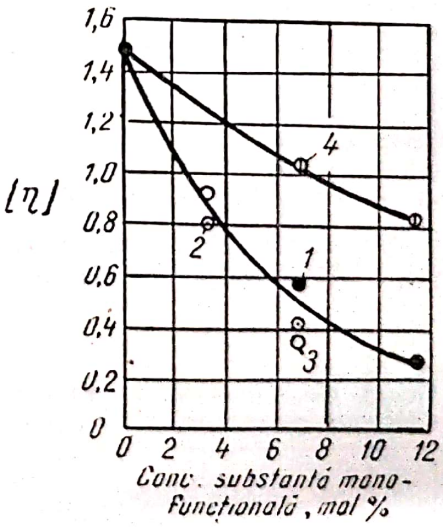


Fig. 214. Dependenţa viscozităţii poli(hexametilensebacamidei) de concentraţia substanţelor monofuncţionale [1926]:

1 — clorură de benzoil; *2* — clorură de propionil; *3* — *n*-butilamină; *4* — N-(3-aminopropil)morfolină.

reacției principale sau a celor secundare, viteza de depunere a polimerului, determină gradul de umflare, respectiv permeabilitatea peliculei la difuzia monomerilor, caracteristicile suparficialactive ale limitei de separare etc. La rîndul lor acești factori afectează randamentul și valoarea gradului de policondensare [1935, 1951—1953].

Întrucît policondensarea interfazică se caracterizează printr-o viteză de reacție foarte mare, în condiții reale, cel mai lent act este cel de transfer de masă. De aceea procesul eterofazic va depinde într-o mare măsură de gradul de dispersare al fazelor, de viteza de difuzie a monomerilor atît în interiorul solventului cît și în masa de polimer format. Funcție de natura fazelor lichide vitezele de difuzie ale monomerilor vor fi diferite.

Pătrunderea reactanților prin pelicula de polimer se găsește în dependență de solubilitatea acesteia în faza organică. Un lichid cu capacitate de dizolvare sau umflare mare îmbunătățește permeabilitatea peliculei polimere, fapt ce ușurează moleculelor de reactant pătrunderea spre grupele terminale și în acest chip favorizează creșterea lanțului.

Datele experimentale oferite de sinteza poliamidelor pe bază de ftalil clorură și piperazină [1955] probează că, prin folosirea hidrocarburilor alifatice clorurate, care dizolvă parțial poli(ftalilpiperazilamida), masa moleculară a polimerului este mai mare decît în cazul utilizării benzenului și toluenului care sînt nesolvenți (tabela 231).

Tabela 231

Dependența $\overline{M}_w$ și a randamentului de natura fazei organice [1955]

Faza organică	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	Randamentul în polimer, %, față de teoretic
CH_2Cl_2	4,9	79,4
$CHCl_3$	5,5	75,8
CCl_4	7,0	59,8
C_6H_6	1,85	70,3
$C_6H_5CH_3$	2,61	62,4

Totuși, produsul cu cel mai mare grad de polimerizare se va obține prin folosirea unei faze organice cu capacitate de dizolvare optimă (tabela 232) [1777, 1952, 1954]. Un solvent foarte bun pentru polimer poate trans-

Tabela 232

Valorile masei moleculare a policarbonatului, funcție de capacitatea de solvire a fazei organice [1777]

Faza organică	Solubilitatea poli carbonatului, g/100 ml	Masa moleculară a polimerului
n-Heptan	—	28 600
Amestec: heptan cu clorură de metilen (70 : 30)	0,05	50 000
Tetraclorură de carbon	0,06	58 000
Clorură de metilen	33,30	7 300

Scanned with OKEN Scanner

fera complet zona de reacţie de la interfază în interiorul lichidului, iar masa moleculară obţinută va fi mică. Determinările efectuate asupra poli(carbonaţilor) au arătat că, odată cu schimbarea naturii fazei organice gradul de polimerizare atinge un maxim pentru solventul optim.

Posibilităţile de înlocuire, a celei de a doua faze lichide sînt destul de limitate. Se cunosc doar cîteva exemple [1956—1959] în care apa a fost înlocuită cu alţi solvenţi polari care să prezinte însuşiri similare (glicerina, etilen glicolul etc.).

Dezavantajul utilizării sistemelor neapoase apare atît la îndepărtarea peliculei de polimer de la interfază datorită parţialei miscibilităţi a celor două faze lichide, cît şi din cauza solubilităţii reduse în aceşti solvenţi a acceptorilor de proton sau a sărurilor rezultate în urma reacţiilor secundare. În plus fazele neapoase manifestă o pronunţată activitate faţă de cloranhidridele folosite în procesele de policondensare interfazică. Pentru acelaşi solvent organic, randamentul şi masele moleculare cele mai mari se obţin în sistemele apoase. Aceşti parametri se îmbunătăţesc simţitor dacă se lucrează la o anumită valoare a *p*H-ului, respectiv dacă în faza apoasă se introduc, în cantităţi adecvate, acceptori de protoni de natură organică (amine) sau anorganică.

După V. V. Korşak, S. V. Vinogradova şi A. S. Lebedeva [1960], la sinteza poliesterilor, cel mai mare randament şi greutatea moleculară maximă se obţin la o concentraţie de hidroxid echivalentă cu cantitatea de acid clorhidric separată din reacţie. O concentraţie mai mare de bază favorizează hidroliza cloranhidridei deoarece, în sistem există o concurenţă între reacţiile cloranhidridei cu bis-fenolul (de formare a polimerului) şi ionii hidroxil puşi în libertate prin disocierea hidroxidului [1947]:

$$ClOC-R-COCl + {}^{-}O-C_6H_4-OH \rightarrow ClOC-R-COO-C_6H_4-OH$$

şi (3—194)

$$ClOC-R-COCl + OH^- \rightarrow ClOC-R-COOH + Cl^-$$

Pentru o serie de procese de sinteză a poliamidelor, *p*H-ul optim de obţinere a gradelor mari de policondensare s-a dovedit a fi sub 7, ceea ce se explică prin acţiunea catalitică exercitată de ionii de hidrogen asupra reacţiei principale dintre diamine şi dicloranhidride [1961, 1962]. Din contră, la policondensarea ftalilclorurii cu piperazina [1955] se constată o creştere a masei moleculare şi a randamentului odată cu mărirea bazicităţii soluţiei apoase (tabela 233).

Tabela 233

Dependenţa $\overline{M}_w$ şi a randamentului poli(ftalilpiperazilamidei) de natura agenţilor alcalini [1955]

Agent alcalin (conc. iniţială 1,07, mol/l)	$\overline{M}_w \cdot 10^{-4}$	Randamentul, % faţă de teoretic
—	4,4	66,0
$NaHCO_3$	3,8	76,2
Na_2CO_3	5,5	75,8
KOH	7,0	87,2

Scanned with OKEN Scanner

Se pare că în acest caz, deşi condiţiile de hidroliză ale cloranhidridei sînt favorabile, bazicitatea ridicată a mediului acţionează catalitic asupra reacţiei de policondensare propriu-zisă.

În multe reacţii de policondensare interfazică au fost utilizate cu succes aminele terţiare care joacă un triplu rol în proces: acceptor al acidului clorhidric, catalizator bazic general şi catalizator nucleofil [1926, 1961]. Aceasta determină o serie de comportări deosebite printre care şi dependenţa bimodală a masei moleculare a produsului de temperatură [1963]. La concentraţii constante în agenţi alcalini de tip anorganic, adaosul în faza apoasă a unor amine terţiare sau a sărurilor lor au drept efect o creştere însemnată a gradului de policondensare [1938]. Dimpotrivă, folosirea piridinei ca agent alcalin pentru legarea acidului clorhidric a dat rezultate slabe, ceea ce se explică prin solubilitatea ridicată a clorhidratului de piridină în faza organică, cînd se stabileşte următorul echilibru [1944, 1964)]:

$$C_5H_5NHCl + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftharpoons C_5H_5N + H_2N-(CH_2)_6-NH_2.HCl \qquad (3-195)$$

Rezultate interesante asupra influenţei acceptorilor de acid în sinteza copolimerilor pe bază de resorcinol şi *m*-xilendiamină cu isoftaloilclorură au fost raportate recent de către N. Ogata şi T. Ikari [1965]. Ei consemnează că formarea poliamidelor este accelerată în prezenţa unor baze puternice (tabela 234) în timp ce bazele slabe favorizează sinteza poliesterilor.

Prin analiză termică diferenţială s-a găsit că polimerul format în prezenţa NaOH este un bloc-copolimer, în timp ce produsul sintetizat cu $Mg(OH)_2$

Tabela 234

Influenţa acceptorilor de acid asupra reacţiei de policondensare interfazică a resorcinolului, *m*-xililendiaminei cu isoftalil clorură* [1965]

Acceptorul de acid	Polimerul				
	Randament, %	η_{inh}	Amida, %	Ester, %	Interval de topire, °C**
NaOH	52	0,27	88	12	220–240
NaOH–$ClCH_2COOH$	53	0,34	71	29	234–256
Et_3N	75	0,12	60	40	186–206
NaOH/Triton-B***	77	0,28	58	42	190–225
$Ca(OH)_2$	100	0,39	57	43	—
Na_2CO_3	81	0,27	55	45	158–200
KOH	82	0,24	55	45	198–218
LiOH	97	0,39	52	48	—
Piridină	43	0,14	51	49	—
$Mg(OH)_2$	93	0,32	50	50	216–240
$Sn(OH)_2$	100	0,21	48	52	212–246
$Ba(OH)_2$	100	0,30	46	54	220–250

* Concentraţia monomerului, 0,2 mol/l; timp 1 oră.
** Intervalul de temperatură după DTA
*** Cantitatea = 0,6% gravimetric

Scanned with OKEN Scanner

ca acceptor de acid este un copolimer statistic cu un conţinut superior de legături esterice. Este pe deplin cunoscut că într-un sistem ternar alcătuit dintr-o diamină, un diol şi o clorură acidă, mult mai uşor se va forma poliamida ; apariţia ulterioară a poliesterului va genera un bloc-copolimer deoarece între timp diamina a fost consumată. Obţinerea chiar în asemenea cazuri a unui număr însemnat de legături esterice distribuite statistic, cînd se lucrează cu $Mg(OH)_2$, poate fi atribuită prezenţei unor complecşi între fenol şi magneziu, care măresc reactivitatea grupelor hidroxil.

O menţiune specială se cuvine sărurilor anorganice din faza apoasă, care prin soluţia formată, micşorează simţitor solubilitatea cloranhidridelor în apă, oferind totodată posibilitatea utilizării şi a dicloranhidridelor cu solubilitate mai mare. În plus, prezenţa acestor săruri schimbă coeficientul de difuzie al diaminei intensificînd migrarea ei spre faza organică. Cantităţi mai mari de 10% NaCl în apă pot modifica în aşa măsură factorul de repartiţie al diaminei, încît este posibil să se prevadă chiar mărimea deplasării maximului pe curba de policondensare.

Influenţa structurii reactanţilor. Structura substanţelor iniţiale exercită deasemenea influenţă asupra masei moleculare prin reactivitatea lor mai mare sau mai mică, respectiv prin corelaţia ce există între constantele vitezei reacţiei principale şi a celor secundare [1966]. Cu cît va fi mai mare viteza reacţiei de bază, cu atît mai ridicată va fi masa moleculară a polimerului format.

Orice modificare în structura moleculei reactante poate afecta centrul de reacţie prin efecte polare, prin stabilizarea produselor formate intermediar, sau prin alte acţiuni. Astfel, se specifică că viteza de reacţie a bis-fenolilor cu substituenţi electronodonori este mai mare decît cea a fenolilor cu substituenţi electrono-acceptori [1967]. Această comportare derivă din mecanismul reacţiei, fiind vorba de atacul nucleofil al fenolului asupra atomului de carbon electrofil din grupa cloranhidridică [1968]. În principal caracterul nucleofil al reactantului depinde de aciditatea sa determinată de natura substituenţilor.

Comparativ cu diolii aromatici, glicolii alifatici dau produse cu masă moleculară şi randamente mai mici explicabile datorită mobilităţii scăzute a protonilor grupelor hidroxil din aceste substanţe.

O influenţă semnificativă asupra randamentului şi a masei moleculare a polimerilor o exercită alături de dioli (diamine) şi dicloranhidridele (tabela 235). Cea mai mare importanţă se atribuie factorilor polari care modifică electrofilia carbonului din gruparea cloranhidridică, iar într-o oarecare măsură şi accesibilitatea acestei grupe la atacul agentului nucleofil [1966].

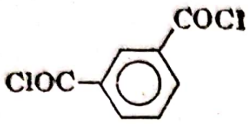
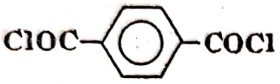
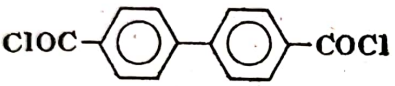
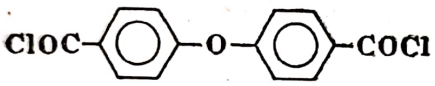
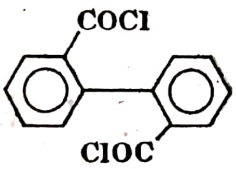
Rolul agitării. Problema este complexă prin implicaţiile asupra creşterii numărului de factori care determină mecanismul reacţiei [1969] sau al modificării distribuţiei şi transferului monomerilor către zona de reacţie.

Studiată într-o serie de lucrări [1911, 1944, 1948, 1957, 1970, 1971] influenţa agitării se impune în principal asupra randamentului şi a masei moleculare a produselor sintetizate, implicînd totodată schimbări ale volumelor fazelor sau a concentraţiei reactanţilor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 235

Influența structurii cloranhidridelor asupra masei moleculare și a randamentului poliarilaților pe bază de 2,2-di-(4-oxifenil)-2-feniletan [1966].

Cloranhidrida	Randament în polimer, %	η, dl/g	$\overline{M}$	Interval de topire, °C
	94	0,72	24 000	255—270
	99	1,50	25 000	305—320
	90	1,00	24 000	320—335
	92	0,52	14 000	275—290
	87	0,15	8 000	230—245
$ClOC-(CH_2)_8-COCl$	95	0,26	—	105—125

În figura 215 se urmărește modificarea viscozității logaritmice a poliamidei 6, 10 obținută la diferite viteze de agitare și concentrații ale substanțelor de plecare. Volumul soluției pentru fiecare serie de experimente a fost menținut constant. Comparînd rezultatele pentru reacțiile conduse cu și fără amestecare (curbele *A* și *B*) se vede că, coeficientul de distribuție al diaminei nu este mare iar rolul diaminei nu poate fi modificat prin agitare. Picurile de pe curbele viscozității logaritmice dau condițiile în care se poate obține masa moleculară maximă. În aceste puncte numărul grupelor aminice și cloranhidridice pe unitatea de greutate este aproape de echivalență, amintind de condițiile policondensării de echilibru la temperaturi ridicate (în topitură).

În caz ideal, o agitare intensă trebuie să asigure o rapidă reînnoire a suprafeței de separare între faze, iar într-un interval de timp foarte mic se vor forma noi pelicule de polimer. Astfel, ambii reactanți se consumă

integral pentru formarea compusului macromolecular. Prin modificarea vitezei de agitare şi a concentraţiei reactanţilor este posibilă îmbunătăţirea proprietăţilor, randamentului şi a gradului de policondensare [1908].

P. W. Morgan şi S. L. Kwolek [1972] constată că masa moleculară a poli[tereftaloil-*trans*-2,5-dimetilpiperazinei] este determinată în mare măsură de agitare:

viteza de agitare, rot./min:
350 1 100 4 000 7 500 17 000
viscozitatea logaritmică (în *m*-crezol), dl/g:
0,73 0,84 1,20 2,41 2,72

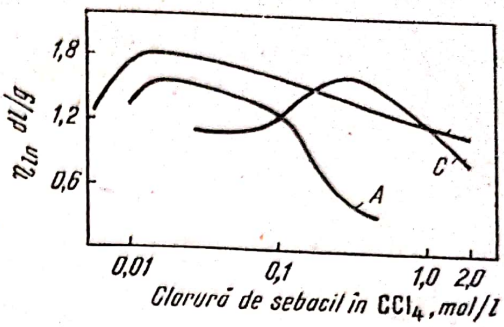


Fig. 215 — Dependenţa viscozităţii logaritmice a soluţiei de poliamidă 6,10 de concentraţia soluţiei de clorură de sebacil în CCl_4 [1913]:
A — fără agitare; *B* — cu agitare medie, volumul lichidului 600 ml; *C* — cu agitare energică, volumul total a lichidului 300 ml (concentraţia diaminei s-a menţinut constantă 0,01 *M*).

Dar, creşterea masei moleculare cu viteza de amestecare nu este general valabilă; în unele cazuri ea poate să scadă [1926]. Aceasta probează că modificarea gradului de policondensare este condiţionată concomitent şi de alţi factori hidrodinamici.

Condiţiile şi intensitatea de amestecare trebuie corelate cu comportarea polimerului sintetizat [1908, 1911, 1913]. Din acest punct de vedere se deosebesc trei cazuri:

— polimerul se depune rapid în comparaţie cu durata medie de amestecare a fazelor;

— polimerul este insensibil la solvenţi, precipitatul nu se umflă;

— polimerul rămîne în soluţie după formarea sa.

De exemplu, în situaţia cînd produsul rămîne în soluţie, agitarea nu trebuie să fie energică, dar trebuie totuşi să asigure o distribuţie identică între toate picăturile de polimer a reactanţilor aflaţi în faza apoasă [1911]. În asemenea condiţii durata de creştere a lanţului macromolecular este mai mare.

Trebuie subliniat că influenţa agitării şi în general a factorilor hidrodinamici implică multe aspecte, care uneori pot modifica integral caracterul procesului de policondensare şi că domeniul se cere încă explorat.

3.6.3. CINETICA REACŢIILOR DE POLICONDENSARE INTERFAZICĂ

Literatura este săracă în date referitoare la cinetica proceselor de policondensare interfazică. Studiile efectuate au evidenţiat viteze de reacţii mari, ale căror constante de interacţiune se apropie ca valoare de cele ale polimerizării radicalice sau ionice ($k = 10^2 - 10^6$ l/mol.s) [1926, 1973]. Totuşi, în unele sinteze de compuşi macromoleculari (biscloroformiaţi cu diamine), viteza de reacţie a grupelor reactive este situată cu mult sub această valoare (10^{-2} l/mol · s) [1974].

Scanned with OKEN Scanner

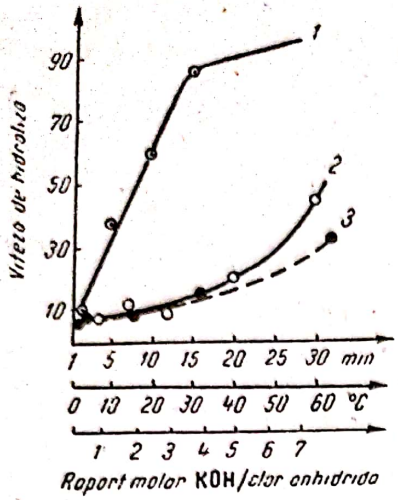


Fig. 216. Viteza de hidroliză a cloranhidridei acidului adipic funcţie de [1980]:

1 — timpul de hidroliză la 25°C (în minute); *2* — temperatura de reacţie (timp 1 minut); *3* — raport molar KOH/ cloranhidridă, 25°C (timp 1 minut) (concentraţia cloranhidridei în benzen 0,15 mol/l).

Asupra vitezei reacţiei de condensare interfazică o influenţă însemnată o exercită structura monomerilor şi în special tipul şi natura substituenţilor din molecula acestora. Astfel, *p*-clorbenzoilclorura reacţionează mult mai energic cu anilina decît clorura de benzoil. J. F. Norris şi V. W. Ware [1975] stabilesc că ocuparea poziţiilor *orto* faţă de gruparea cloranhidridică de către atomii de clor, micşorează mult viteza de interacţiune între benzilclorură şi etanol. Rezultate similare sînt obţinute de către L. B. Sokolov şi T. L. Kruglova [1928] în procesul de copolicondensare al diaminelor cu unele perechi de dicloranhidride ale acizilor dicarboxilici. Ei constată viteze de reacţie mai mari în cazul clorurii de tereftaloil în comparaţie cu tetraflortereftaloilclorura.

Cercetări recente [1976, 1977] au stabilit că viteza de reacţie a clorurii acidului ftalic cu piperazina este practic de două ori mai mică decît în cazul clorurii de tereftaloil; energia de activare pentru ultima reacţie este de 4,190 kj/mol [1978]; această comportare este, posibil, consecinţă a poziţiei ocupate de cele două grupări cloranhidridice în clorura acidului ftalic.

Reacţiile de policondensare interfazică sînt suficient de rapide astfel încît nu reclamă influenţe termice [1914, 1917, 1946, 1979]. La temperaturi mai mari a fost semnalată chiar scăderea atît a gradului de policondensare cît şi a randamentului ceea ce probează că ridicarea temperaturii influenţează nu numai viteza reacţiei de formare a polimerului, dar şi viteza reacţiilor secundare [1944, 1970]. Foarte sensibile la modificări termice s-au dovedit a fi solubilitatea reciprocă a fazelor, iar de aici viteza de hidroliză a cloranhidridelor organice [fig. 216] [1944, 1980].

3.6.4. REACŢII SECUNDARE

La o viteză mică de policondensare hidroliza grupelor cloranhidridice este principala reacţie secundară care însoţeşte procesul de sinteză a polimerilor.

$$-NH-OC-R-COCl + H_2O \rightarrow -NH-OC-R-COOH$$

şi

(3—196)

$$ClOC-R-COCl + H_2O \rightarrow HOOC-R-COOH$$

Potrivit datelor experimentale [1908, 1910] hidroliza dicloranhidridelor are loc numai în fază apoasă sub acţiunea atît a apei cît şi a ionilor hidroxil,

Scanned with OKEN Scanner

în ultimul caz reacţia fiind mult mai energică. Majoritatea cloranhidridelor acizilor dicarboxilici organici sînt practic insolubile în apă ceea ce le face puţin hidrolizabile. În schimb cloranhidridele acizilor dicarboxilici alifatici inferiori, datorită solubilităţii lor, sînt hidrolizate în măsură mai mare, ducînd la scăderea randamentului în polimer.

W. L. Wasley şi colaboratorii [1981], utilizînd metoda hidrolizei eterogene au determinat viteza de hidroliză a cloranhidridelor alifatice a acizilor carboxilici de la C_7 la C_{13}, precum şi a unor bis-cloroformiaţi. Viteza de hidroliză scade cu creşterea lungimii lanţului cloranhidridei fără a depinde de natura fazei organice. De asemenea, V. V. Korşak şi colab. [1982] stabiliesc că viteza de hidroliză a cloranhidridelor creşte cu temperatura şi cu conţinutul de alcali în faza apoasă, dar, în acelaşi timp, depinde de natura solventului organic.

Aceleaşi concluzii se desprind şi din experienţele efectuate de T.I. Sein, G. I. Kudriavţev şi L. N. Vlasova [1983] care găsesc o viteză mai mare de hidroliză a cloranhidridelor la interfaza apă-clorbenzen în comparaţie cu apă-benzen.

Natura sistemului apă-fază organică va determina coeficientul de repartiţie al cloranhidridelor între cele două lichide. Capacitatea hidrolitică mai mare a cloranhidridelor cu lanţuri scurte este consecinţa solubilităţii acestora în faza apoasă. Prin ridicarea temperaturii, atît miscibilitatea celor două lichide cît şi solubilitatea cloranhidridelor în apă cresc, devenind explicabilă influenţa acestui parametru asupra vitezei de hidroliză.

În comparaţie cu dicloranhidridele, bis-cloroformiaţii hidrolizează mai greu la contactul de scurtă durată cu apa, ceea ce face posibilă obţinerea unor randamente mari în polimer la folosirea drept intermediari a acestor produse [1981]. Dar chiar în seria cloranhidridelor acizilor dicarboxilici, capacitatea hidrolitică diferă funcţie de structura acidului în ordinea [1980]: cloranhidrida acidului adipic > sebacic > isoftalic > tereftalic. Din acest punct de vedere, folosirea cloranhidridelor cu stabilitate mai mare este favorabilă obţinerii de polimeri cu mase moleculare mari şi randamente ridicate.

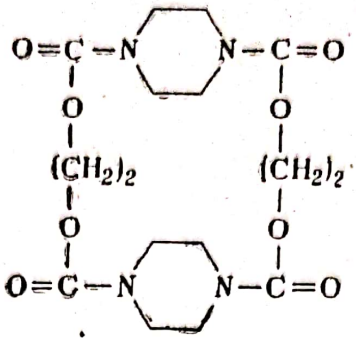
Destul de frecvent, alături de procesele hidrolitice, în sistemele de policondensare interfazică au loc reacţii de formare a combinaţiilor ciclice oligomere [1908, 1984—1986]. De exemplu, în cazul cloranhidridei acidului adipic şi al hexametilendiaminei se pot forma amide ciclice, care nu afectează masa moleculară, însă scad randamentul [1939]:

$$Cl-OC-(CH_2)_4-CO-Cl + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow 2\,HCl + \quad (3-197)$$

$$+ \begin{matrix} NH-(CH_2)_6-NH \\ | \qquad\qquad | \\ CO-(CH_2)_4-CO \end{matrix}$$

La interacţiunea fenilfosfonildiclorurii cu N,N'-dietilendiamina într-un sistem bifazic, singurul produs de reacţie obţinut au fost oligomerii ciclici [1984] care lipseau total în sinteza poli(sebacil piperazinei) [1987]. Poliuretanii obţinuţi pe bază de piperazină şi etilen-bis-cloroformiat prin procedeul

interfazic, conţin pînă la 5% combinaţii ciclice a căror structură corespunde în principal unui tetrauretan de forma :



Reacţia de policondensare la temperatură joasă poate fi dirijată spre sinteza de oligomeri ciclici folosind drept mediu un solvent organic [1987-1995] iar ca reactanţi, în concentraţii foarte mici, clorurile acide, bis-fenolii şi diaminele [1996]. Se pare că diluţia avansată în sistemele de policondensare interfazică este favorabilă formării ciclurilor. Concludente în acest sens, fără pretenţii de generalizare, sînt rezultatele obţinute de C. S. C l e a v e r şi B. C. P r a t t [1997] pentru interacţiunea hexametilendiaminei cu 2,2′-tetrametilen-bis[4,4-dimetil 5(4H)-oxazolul] în soluţie de piridină. La o concentraţie a reactanţilor de 0,1 moli/l, oligomerii ciclici reprezentau aproximativ 14,1%, iar randamentul în polimer 81,3%. Sporind de 10 ori concentraţia reactanţilor, transformarea la compus macromolecular este practic cantitativă. Cu toate acestea o serie de autori [1941, 1998] semnalează posibilitatea obţinerii de polimeri cu randamente mari chiar în condiţiile unor soluţii diluate, fără a fi stabilită o corelaţie între creşterea conţinutului de oligomeri ciclici şi diluţie.

3.7. POLICONDENSAREA ÎN SOLUŢIE

Policondensarea în soluţie priveşte procedeele de sinteză a compuşilor macromoleculari din substanţe cu reactivitate mare într-un mediu lichid inert unde se utilizează drept acceptor de acizi aminele terţiare. Policondensarea în soluţie reprezintă o nouă metodă de sinteză şi este complementară procedeului heterogen de la interfază, oferind noi grade de libertate în obţinerea polimerilor aducînd un spor de cunoaştere a mecanismului proceselor care decurg la temperatură joasă.

Denumirea de policondensare în soluţie este atribuită nu numai proceselor în care substanţele de plecare şi polimerul format se află în stare dizolvată, dar şi sistemelor unde la începutul reacţiei monomerii se dizolvă în solventul dat, iar produsul rezultat, în cea mai mare parte, precipită. Reacţia de policondensare poate fi condusă şi în amestecuri de solvenţi. În prealabil reactanţii se dizolvă în cîte un solvent după care aceştia se amestecă.

Scanned with OKEN Scanner

De fapt, metoda de policondensare în soluție nu este nouă. Încă din 1938 W. H. Carothers a arătat că dihalogenanhidridele acizilor dicarboxilici și diaminele pot reacționa într-un solvent inert, cum este benzenul, pentru a da poliamide. Totodată el a sugerat ca în ultima parte a procesului să se procedeze la încălzirea sistemului. Mai tîrziu apar o serie de patente care privesc sinteze de poliamide, poliuree, polisulfonamide prin procedeul în soluție, fără a cuprinde prea multe detalii [1999, 2000].

Se pot cita și alte lucrări [2001—2003] asupra sintezei poliamidelor și policarbonaților cu mase moleculare relativ coborîte.

A. J. Conix [1920, 2004] obține poli(fenilesteri) cu grade de policondensare mari, constatînd totodată o diferență între modul în care interacționează halogenanhidridele cu diolii și diaminele. În ultimul caz, grupele amino ale intermediarilor concurează cu acceptorii în legarea produsului secundar de reacție.

Date recente [2005—2012] consemnează sinteza unei game foarte variate de polimeri pe calea policondensării în soluție: poliamide aromatice [2009] sau cu cicluri benzimidazolice în catenă [2010, 2011], policarbonați [2002, 2003], poliesteri [2002, 2012] poliuree, poliuretani etc.

Remarcăm deci că, policondensarea în soluție este o cale rapidă și ușoară de obținere a unei game extinse de polimeri cu mase moleculare acceptabile din punct de vedere al aplicațiilor practice.

Comparată cu procedeul de sinteză la limita de separare între faze, policondensarea în soluție prezintă avantaje și desavantaje [2013].

Avantajele privesc în primul rînd faptul că în acest procedeu se evită reacțiile secundare de hidroliză a dicloranhidridelor, oferind totodată posibilitatea de a conduce reacția în sistem omogen. Aceasta poate determina o distribuție a maselor moleculare, mult mai apropiată de cea statistică iar în cazul reacțiilor de copolicondensare sinteza copolimerilor și repartiția componentelor în catenă poate fi mult mai ușor controlată. În situația cînd polimerul rămîne dizolvat sau este puternic umflat de solvent, nu este absolut necesar să se urmărească reacții foarte energice. Polimerul obținut într-un solvent inert poate rămîne sau sub formă de suspensie, sau precipită, păstrînd însă, pentru mult timp, capacitatea unor transformări ulterioare. Din acest punct de vedere, procedeul de sinteză în soluție se aseamănă cu policondensarea la temperaturi ridicate; procesul poate fi continuat dacă sistemul se alimentează cu noi cantități de reactant.

Printre desavantaje enumerăm:

— masele moleculare sînt mai mici în comparație cu cele obținute la interfază;

— reclamă reactanți de puritate mai mare pentru realizarea unui anumit grad de policondensare;

— mulți polimeri sintetizați sînt insolubili în solvenții adecvați sintezei, astfel că se pierd o parte din avantajele oferite de omogenitatea sistemului;

— în timpul procesului au loc reacții secundare cu participarea solventului și a aminelor terțiare, folosirea acestora din urmă punînd și o serie de probleme de ordin economic.

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate acestea, policondensarea în soluţie şi-a dovedit pe deplin utilitatea în obţinerea unor polimeri în completarea altor metode de sinteză.

În sfîrşit, P. W. Morgan [1908, 2014] distinge trei tipuri de reacţii de policondensare în soluţie, în raport cu gradul lor de complexitate:
— reacţii de obţinere a poliamidelor în care aminele, pe lîngă interacţiunea cu dihalogenanhidridele pot participa şi la procese secundare de fixare a acidului halogent;
— reacţii de obţinere a poliesterilor;
— reacţii de sinteză a poliuretanilor care se obţin de regulă prin procese de poliadiţie, reacţii comode prin absenţa din sistem a acceptorilor de acid.

Pentru ca o reacţie de policondensare în soluţie să fie încununată de succes se cer îndeplinite mai multe condiţii:
— un solvent adecvat;
— o viteză de reacţie moderată şi randament mare;
— puritatea atît a reactanţilor cît şi a solventului;
— un acceptor de acid convenabil;
— evitarea reacţiilor secundare.

Este destul de greu să se găsească sisteme de policondensare care să răspundă tuturor acestor exigenţe.

3.7.1. SOLVENTUL. ROLUL SĂU ÎN POLICONDENSAREA ÎN SOLUŢIE

Alegerea solventului, dat fiind multiplele sale funcţiuni în proces, constituie una din problemele de bază pentru desfăşurarea unei reacţii de policondensare în soluţie [2015]:
— dizolvă reactanţii oferind posibilitatea amestecării şi contactului lor;
— dizolvă sau umflă polimerul rezultat favorizînd astfel desfăşurarea reacţiei;
— poartă acceptorul de acid şi poate influenţa îndepărtarea produselor secundare;
— afectează viteza de reacţie datorită polarităţii sale;
— absoarbe căldura de reacţie.

La procesele interfazice [1926, 1958], alegerea solventului este în strînsă corelaţie cu gradul mediu de policondensare. De exemplu, în sinteza poliamidei 6.10 masa moleculară creşte funcţie de natura fazei organice în următoarea ordine: ciclohexan, tetraclorură de carbon, cloroform. Cu toate acestea, viscozitatea soluţiilor de poliamidă nu atinge valori prea mari.

La sistemele de policondensare în soluţie, datorită dependenţei riguroase dintre gradul mediu de policondensare şi capacitatea solventului de a dizolva sau de a umfla polimerul, numai cloroformul conduce spre produse cu viscozităţi asemănătoare. O atare comportare este motivată de faptul că la policondensarea în soluţie se cer mult mai puternice interacţiuni polimer-solvent.

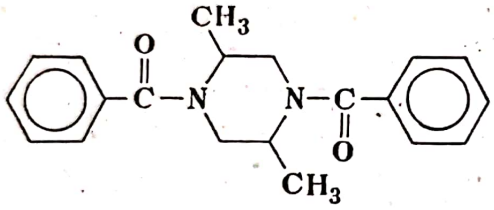
Scanned with OKEN Scanner

Asupra valorii unor astfel de forțe de interacțiune în diferite sisteme polimer-solvent, se pot face aprecieri pe baza determinării căldurii de dizolvare ΔH [1908]:

$$\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_s \qquad (3-198)$$

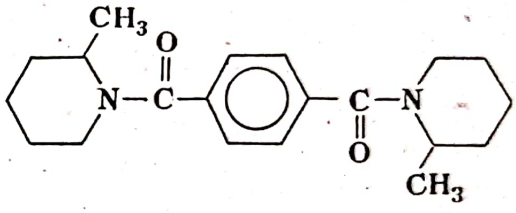
unde:
ΔH_f este energia consumată pentru distrugerea rețelei cristaline, cal/mol;
ΔH_s — energia de interacțiune a polimerului cu solventul, sau căldura de solvatare, cal/mol.

Experimental, căldura de dizolvare se obține destul de greu. Din acest motiv P. W. Morgan [2014, 2016] propune o metodă aproximativă pentru caracterizarea interacțiunii polimer-solvent, bazată pe folosirea combinațiilor micromoleculare cu structură analoagă polimerului. De exemplu, pentru produsele pe bază de dimetilpiperazină și acid tereftalic, substanțe model pot fi:



A

;



B

În principal metoda constă în următoarele etape:

— se sintetizează două substanțe model care reflectă compoziția unității structurale a polimerului, dar nu conțin grupe finale;

— se determină temperaturile și căldurile de topire ale substanțelor model prin metode uzuale;

— se stabilește solubilitatea ambelor substanțe model în solvenții cercetați, la una sau mai multe temperaturi (obișnuit se încălzește o cantitate dată de substanță model în solventul ales și se observă temperatura la care eșantionul s-a solvit);

— se determină căldura de interacțiune a combinațiilor model cu solventul folosind relația:

$$4{,}57\, T \lg \frac{1}{N_2} = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_t}\right) + \Delta H_s (1 - N_2)^2 \qquad (3-199)$$

unde:
T este temperatura soluției; N_2 — fracția molară a substanței model; T_t — temperatura de topire a substanței model; ΔH_f și ΔH_s au semnificațiile menționate cu referire la modele.

Sensul fizic al acestei relații rezultă din faptul că energia de interacțiune ΔH_s a combinației cu solventul oferă abaterea solubilității reale de la cea ideală, stabilită numai pe baza căldurii de distrugere a rețelei cristaline.

Practic după sinteza unor polimeri în solvenții studiați în acest chip, se reprezintă grafic dependența masei moleculare de valoarea medie a mărimii ΔH_s pentru două modele, apoi se stabilește domeniul ΔH_s pentru solvenții favorabili sintezei macromoleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea ΔH_s poate fi corelată cu polaritatea solventului și folosit acest parametru drept criteriu de alegere a mediului de reacție [2014, 2015].

În tabela 236 sînt reținuți o serie de solvenți utilizați la policondensarea în soluție, ordonați funcție de valorile lui ΔH_s. Din acest tabel rezultă că în solvenți polari se obțin polimeri cu mase moleculare mai mari decît s-ar fi putut aprecia pe baza energiilor de interacțiune.

Tabela 236

Obținerea poli(tereftaloil-*trans*-2,5-dimetilpiperazinei) în diferiți solvenți [2014]

Solventul	ΔH_S^*, cal/mol	ε^{**}	η_{red} (în *m*-crezol)
Eter etilic		4,34	0,31
Hexan		1,89	0,36
Ciclohexan		2,02	0,35
Tetraclorură de carbon		2,24	0,38
Xilen	+ 660	2,27	0,21
Acetonă	+ 350	20,7	1,81
Metil-etil-cetonă	+ 220	18,5	1,25
Acetonitril	+ 70	37,5	1,99
Dioxan	— 170	2,21	1,01
Acetofenonă	— 340	17,4	1,64
Nitrobenzen	— 550	34,8	2,37
Brombenzen	— 420	5,40	1,20
1,2-Diclorpropan	— 580	8,93	1,55
1,4-Diclorbutan	— 680	9,06	1,08
1,3-Diclorpropan	— 970	10,00	1,87
1,2-Dicloretan	—1420	10,7	2,50
1,1,2-Tricloretan	—2180	7,57	2,20
Diclor metan	—2470	9,08	2,67
Cloroform	—3430	4,81	4,20

* Media valorilor corespunzătoare celor două modele.
** Constanta dielectrică a solventului pur.

Legătura între energia de interacțiune polimer-solvent și constanta dielectrică a solventului, deși are un caracter empiric, permite aprecierea cu oarecare aproximație a masei moleculare (viscozitatea) (fig. 217).

Constanta dielectrică a lichidelor utilizate la policondensarea în soluție determină într-o bună măsură viteza cu care se desfășoară aceste procese [1789, 2017—2019]. Într-un solvent polar apare un decalaj net între vitezele reacțiilor principale și secundare, ceea ce face ca masa moleculară a polimerului să crească proporțional cu polaritatea [2020]. Totuși, influența pe care o exercită constanta dielectrică a solventului asupra proceselor secundare nu este pe deplin elucidată. În multe situații polaritatea mediului nu explică obținerea compușilor cu mase moleculare mari [2021]. Este posibil ca în reacțiile de policondensare în soluție, alături de constanta dielectrică, un rol însemnat să fie jucat și de alte proprietăți ale solventului, ca de exemplu aciditatea [2022].

Scanned with OKEN Scanner

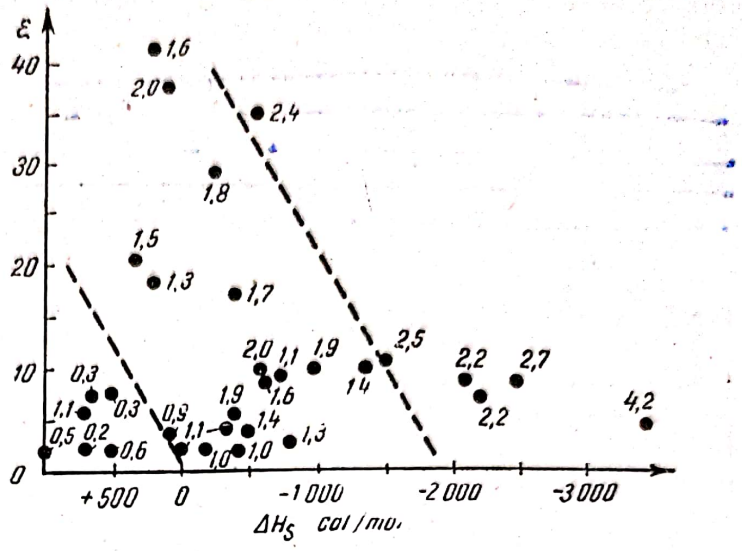


Fig. 217. Dependența constantei dielectrice de energia medie de interacțiune a solventului cu cele două modele utilizate la sinteza poli-(tereftaloil-*trans*-2,5-dimetilpiperazinei) [1908, 2014]. Cifrele indică viscozitatea internă (în *m*-crezol) a poliamidei obținută prin policondensare în solventul indicat prin punctul din vecinătate.

Gama solvenților utilizați a fost mult extinsă [2023, 2024] incluzîndu-se și o serie de lichide miscibile cu apa: acetona, acetonitrilul, dioxanul, piridina [2004, 2025, 2025a]. Astfel, N. I. S i r o k o v a și c o l a b. [2026] sintetizează poliesteri pe bază de 2,2-bis-(-4-hidroxifenil)propan și tereftaloilclorură în mediu de piridină anhidră sau piridină în amestec cu hidrocarburi alifatice clorurate (diclor etan). Deoarece bazicitatea solventului este foarte mică, spre a permite obținerea unor produse cu mase moleculare mari a fost necesar să se ia un exces, peste cantitatea stoichiometrică.

În sinteza acestor poliesteri sînt cunoscute o serie de restricții referitoare la condițiile de reacție impuse de limitele de solubilitate ale bis-fenoxizilor și ale polimerului. Bis-fenolul posedă o solubilitate redusă în cloroform, în timp ce fenoxidul este ușor solubil la concentrația de 0,05 *M*, la care se lucrează. Polimerul rămîne dizolvat pe toată durata reacției, iar după izolare devine insolubil în cloroform ceea ce probează existența unei soluții meta stabile.

Formarea unei soluții similare a fost observată și de către P. W. M o r g a n și S. L. K w o l e k [2015] în sinteza poliamidelor pe bază de 3,5-dimetilpiperazină.

O soluție meta stabilă se caracterizează prin aceleași particularități ca și soluțiile diluate ale compușilor macromoleculari în solvenți „răi". Astfel, viscozitățile intrinseci ale polimerilor în astfel de lichide sînt cu mult sub valorile obținute dacă li se măsoară viscozitatea în solvenți „buni". Stabilitatea acestor soluții (meta stabile) se schimbă funcție de natura solventului și crește cu micșorarea concentrației. Astfel, în cazul soluției de poli(tereftaloil-*trans*-2,5-dimetilpiperazină) stabilitatea în diferiți solvenți descrește în ordinea: cloroform, clorură de metilen, 1, 1,2-tricloretan, 1,2-dicloretan [2015].

Din rezultate experimentale a reeșit ipoteza că soluții suprasaturate de polimeri pot să apară la sinteza acestora atît prin procedeul în soluție

cît şi interfazic. Cu toate acestea, fenomenul va fi observabil numai la sisteme cu stabilitate mai mare.

În cazul sintezelor în medii lichide care nu solvă polimerul pe măsură ce acesta a fost format, se separă din soluţie; reacţia poate însă continua şi după depunerea polimerului. Gradul de policondensare al compusului macromolecular depinde de faptul dacă în solvent se formează o soluţie meta stabilă independent de durata de existenţă a acesteia (tabela 237).

Tabela 237

Durata de existenţă a soluţiilor metastabile de poli(tereftaloil-trans-2,5-dimetilpiperirazină) [2014]

% $CHCl_3$ în amestecul: $CHCl_3$ şi CCl_4	Timpul pînă la apariţia precipitatului	η_{red}, (în *m*-crezol)
73,6	5 s	2,79
78,3	15 s	2,96
82,8	0,5—1,5 min	3,48
84,6	5—10 min	—
89,4	2 ore	3,70
95,8	22 ore	3,59
% $CHCl_3$ în amestecul: $CHCl_3$-hexan	Timpul pînă la apariţia precipitatului	η_{red}, (în *m*-crezol)
62,6	1 s	3,15
86,7	10 s	3,23
93,6	1—2 ore	3,65

Pe baza acestor rezultate P. W. Morgan [1908, 2014] formulează următoarele concluzii:

1) Masa moleculară a poliamidei se poate regla modificînd compoziţia mediului de reacţie alcătuind un amestec de solvent „rău" şi „bun". Cu creşterea conţinutului de solvent „bun", gradul de polimerizare va fi mai mare (tabela 237).

2) Dacă valoarea redusă a masei moleculare este determinată de lipsa în mediu a unuia din reactanţi, completarea acestuia poate spori gradul de policondensare.

3) Polimerul precipitat îşi păstrează reactivitatea, iar masa sa moleculară, creşte dacă este transferat într-un solvent „bun".

4) Trecerea unui compus macromolecular sintetizat dintr-un solvent rău, în unul bun, cu polaritate ridicată, face ca masa sa moleculară să atingă valori ce s-ar obţine prin sinteză directă în solventul „bun".

5) Creşterea gradului de policondensare al polimerului transferat într-un solvent bun se face pe seama interacţiunii grupelor finale.

6) Gradul de policondensare al produsului obţinut într-un sistem în care adăugarea reactanţilor se face în absenţa agitării va fi mai mic decît

Scanned with OKEN Scanner

valoarea caracteristică pentru perechea respectivă polimer-solvent. Creșterea duratei poate spori mărirea masei moleculare.

Solvenții utilizați la policondensarea în soluție nu trebuie să interfere în reacție. De pildă, la sinteza poliamidelor, folosirea acizilor sau a solvenților halogenați poate determina interacțiunea acestora cu aminele [2015].

Analog alcoolii, fenolii, aminele, apa ca mediu în procesul de sinteză, pot să reacționeze cu halogenurile acide.

V. M. Savinov și L. B. Sokolov [2020] atrag atenția asupra influenței negative a DMF la sinteza poliamidelor aromate în soluție. Într-un astfel de solvent reacțiile secundare incomodează procesul principal, împiedecînd formarea compușilor de masă moleculară mare.

La concluzii similare ajung S. N. Harikov și colab. [2027] care probează eficiența mai multor lichide electrodonoare (DMF, N-metilpirolidonă, N-acetilpiperidină) drept solvenți în obținerea poliamidelor aromate cu lanțuri laterale fenilice. Autorii stabilesc că cea mai mare viscozitate a polimerilor se atinge în mediu de N-metilpirolidonă ($\eta_{ln} = 0,9-1,0$), în timp ce în N-acetilpiperidină rezultatele sînt mai slabe ($\eta_{ln} = 0,2-0,4$), iar în DMF reacția practic nu decurge.

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri literatura recomandă fie utilizarea unui diluant inert pentru reactantul ce interferă cu solventul, fie adăugarea acestuia în stare solidă sau lichidă la soluția monomerului complementar aflată sub o agitare energică [2014, 2015, 2020]. Dizolvarea prealabilă a monomerului mai reactiv într-un solvent inert determină scăderea masei moleculare dar într-o măsură mult mai mică (tabela 238).

Se pare că reducerea gradului de policondensare depinde mai mult de modificarea compoziției amestecului (ca mediu de reacție) apărut prin adăugarea soluției de cloranhidridă.

Tabela 238

Influența presolvirii cloranhidridei asupra masei moleculare (viscozității) poli (*m*-fenilenizoftalimidei) [2020]

Solventul pentru cloranhidridă.	Cantitatea de solvent (% vol) față de dimetilacetamidă	[η]
—	0	1,52
Cloroform	36	0,90
THF.	36	0,95
Toluen	36	0,91
Dimetilacetamidă	40	0,49

Observație. În DMF se obține $[\eta] = 0,08$

3.7.2. ACCEPTORII DE ACID

Reacțiile de policondensare în soluție, în special cele cu formare de poliamide, comportă o tratare mult mai complexă datorită faptului că produsele secundare (acidul halogenat) interacționează cu diaminele for-

mînd săruri inactive în procesul de sinteză. Se impune prin urmare îndepărtarea produsului secundar prin adaosuri suplimentare, acceptorii de acid. Aceştia nu sînt obligator substanţe bazice dar trebuie să posede capacitatea de a fixa acidul halogenat.

Drept acceptor de acid se utilizează baze anorganice, amine secundare şi terţiare sau chiar un exces de diamină [2014, 2028].

3.7.2.1. Bazele anorganice

Substanţele cu caracter bazic (hidroxizii, carbonaţii alcalini, oxizii de calciu sau magneziu) pot fi utilizate drept acceptori, îndeosebi în sistemele în care polimerul format se păstrează în stare umflată. Inconvenientul lor rezidă în solubilitatea redusă în solvenţi organici ceea ce face ca durata de reacţie să fie mult crescută. Uneori, un exces de bază anorganică devine avantajos deoarece oferă o suprafaţă mai mare de reacţie.

O serie de procese de policondensare în soluţie cu participarea diaminelor ca reactanţi principali au loc pe seama legării acidului dezvoltat de către diamină. Rolul acceptorilor anorganici se reduce la eliberarea diaminei din sărurile formate [2013]. Dar spre a se produce acest schimb se impune ca sărurile diaminei să prezinte o oarecare solubilitate în mediul de reacţie. Mai mult chiar, clorurile anorganice formate trebuie să fie solubile astfel ca prin trecerea lor în soluţie, noi suprafeţe de bază să devină disponibile pentru legarea acidului sau pentru interacţiunea cu sarea diaminei.

3.7.2.2. Aminele secundare

Folosirea aminelor secundare (dietilamină, piperidină, N-etilanilină etc) pretinde anumite precauţii din cauza interacţiunii lor rapide cu halogenanhidridele acizilor dicarboxilici [2028]. Pentru a fi utile, aceste amine trebuie să prezinte împiedicări sterice în reacţia cu halogenanhidridele dar, să fie accesibile pentru protonul de hidrogen. Astfel, folosirea diizopropilaminei şi a 2, 2,6-trimetilpiperidinei în sinteza poli (*trans*-2,5-dimetilpiperazintereftalamidei) şi a poli (*trans*-2,5-dimetilpiperazinsebacamidei), prin specificul structurii lor, au permis obţinerea unor produse cu randamente şi viscozităţi ridicate (tabela 239).

Desigur există diferenţe între vitezele de interacţiune ale diaminei şi acceptorului cu halogenanhidridele.

Faptul că 2,6-dimetilpiperidina este un bun acceptor în sinteza poli (tereftaloil-trans-2,5-dimetilpiperazinei) dovedeşte că reacţia 2,6-dimetilpiperazinei sau a 2, 3, 5, 6-tetrametilpiperazinei cu clorura acidă va fi steric împiedicată [1908, 2028]. În prezenţa unor diamine de acest tip eficienţa acceptoare a aminelor secundare este mult mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 239

Acceptori de acid, amine primare și secundare pentru sinteza poliamidelor pe bază de trans-2,5-dimetilpiperazină. Solvent: cloroform [2028]

Acceptorul de acid	Tereftalamida		Sebacamida	
	η_{inh}	Randament, %	η_{inh}	Randament, %
Terț-butilamină	0,14	88		
Diizo-butilamină	0,06	16		
Cis-2,6-dimetilpiperidină	0,56	82		
Diizo-propilamină	2,33	92	0,86	92
2,2,6-Trimetilpiperidină	1,72	96	1,25	90
2,2,6,6-Tetrametilpiperidină	1,22	78		

3.7.2.3. Aminele terțiare

Literatura [1908, 2010, 2013, 2014, 2028—2030] consemnează o gamă foarte largă de amine terțiare care și-au găsit utilizare ca acceptori de acid la policondensarea în soluție.

Atributele principale care prezic folosirea aminelor terțiare pentru fixarea produselor secundare sînt bazicitatea, influența asupra solubilității reactanților și participarea la reacții secundare.

Bazicitatea acceptorilor de tip anionic este obișnuit apreciată prin valorile pK_a măsurate în apă. După lucrările lui H. K. H a l l [2031, 2032] și D. A. K e y w o t h [2033] aminele pot fi clasate după alcalinitatea lor și în funcție de potențialul de semineutralizare $E_{1/2}$ (în mV) stabilit în solvenți organici, care urmează în genere aceeași ordine cu valorile pK_a. Totuși, dacă se ia drept referință scara mărimilor pK_a în apă și se urmărește bazicitatea acceptorilor în solvenți organici, valorile pK_a trebuie majorate cu o unitate [1908]. Aceasta decalează tăria alcalină a grupelor finale și a acceptorilor, în plus modifică poziția unor amine pe scara bazicităților; de exemplu N-alilmorfolina se va plasa înaintea toluidinei [2028].

De regulă aminele terțiare prezintă o activitate optimă dacă pK_a-ul în apă este egal sau mai mare decît valoarea corespunzătoare pentru grupa amino de la capătul catenei polimere. O astfel de condiție este îndeplinită atunci cînd viteza reacției de formare a polimerului este mare și acesta nu precipită prea repede din soluție.

Pentru reacția de sinteză a poliamidelor aromate în soluție de dimetil-acetamidă, V. V. K o r ș a k și c o l a b o r a t o r i i [2030] constată că prin introducerea unui acceptor de acid puternic (trietilamină) — contrar așteptărilor — masa moleculară a polimerului obținut este foarte coborîtă. Explicația rezidă în faptul că în solventul utilizat, trietilamina formează cu clorura acidă un complex stabil, ceea ce conduce la modificarea balanței reactanților.

După P. W. M o r g a n [1908, 2014], V. V. K o r ș a k și c o l a b o r a t o r i i săi [2030] din totalul interacțiunilor ce se desfășoară în sistemul

de policondensare în soluție, viteza reacției de acilare a diaminei trebuie să domine asupra celorlalte procese și în special asupra vitezei de descompunere a complexului dintre amina terțiară și clorura acidă. În aceste condiții echilibrul se deplasează dominant către formarea compusului macromolecular pînă se atinge o anumită conversie, moment la care bazicitatea acceptorului se diminuează. În acest punct echilibrul este defavorabil menținerii diaminei și grupelor amino terminale în stare neprotonată și în consecință se formează produse de masă moleculară joasă, cu toate că randamentul în polimer se menține practic neschimbat.

Indicațiile privind utilizarea excesului de diamină ca acceptor sînt relativ puține [1999, 2013, 2015, 2016], iar rezultatele obținute sînt în unele cazuri contradictorii. Astfel, la sinteza poliamidelor alifatice [2013] excesul de diamină s-a dovedit a fi complet ineficient sub aspectul rolului de acceptor; în timp ce la prepararea poli(hexametilen-1,3-benzensulfon) amidei excesul de diamină s-a comportat ca un excelent acceptor de acid, obținîndu-se în mod surprinzător un polimer de masă moleculară mare, chiar la un exces de 3 moli diamină pentru un mol de disulfonilclorură a rezultat un produs cu viscozitate inerentă de 0,48 și randament 89%. Se poate ca performanța bună să rezulte din combinarea mai multor efecte: solubilitatea polimerului, precipitarea diaminei ca sare, o policondensare locală rapidă, o distribuție optimă a reactanților.

Folosirea piperazinei sau *trans*-2,5-dimetilpiperazinei în exces la sinteza poliamidelor aromate dă produse macromoleculare chiar pentru un raport molar de 1 : 2 clorură acidă/diamină (fig. 218) [2015]. Eficiența acceptoare a celor două piperazine, fără a interfera cu formarea polimerului, constă în solubilitatea sărurilor diaminice precum și interrelația dintre bazicitatea tuturor speciilor aminice din sistem.

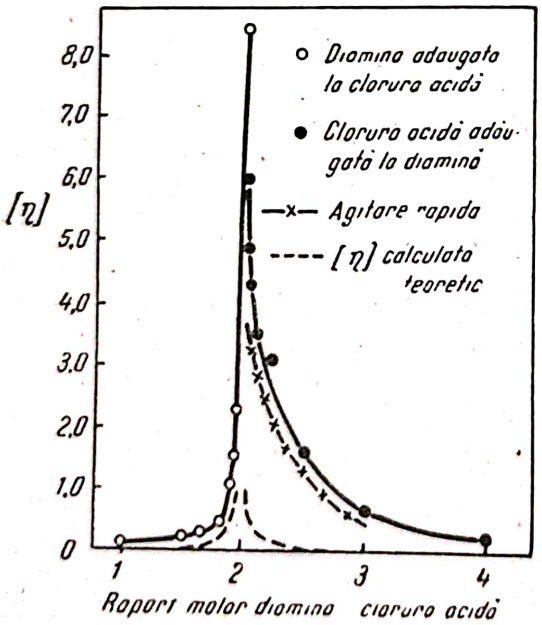


Fig. 218. Dependența masei moleculare a poli(tereftaloil-2,5-dimetilpiperazin)amidei de raportul molar al reactanților [2015]. Solvent = cloroform.

Date experimentale atestă capacitatea acceptoare a unor solvenți de tipul acetamidei [2029], dimetilformamidei [2020], piridinei [2004, 2025, 2034], deși în unele cazuri [2020] solventul este total defavorabil obținerii polimerilor, întrucît intră în reacție cu cloranhidridele. Solvenți de aceeași natură pot fi utilizați ca adaosuri la mediul de reacție în diferite proporții cînd vor juca rolul de acceptori de tipul aminelor terțiare influențînd direct asupra masei moleculare a polimerului (tabela 240) [1930, 2026].

Teoretic sînt necesari doi moli de piridină față de un mol cloranhidridă spre a fixa acidul clorhidric rezultat din reacție. Practic însă, se constată un maxim al masei moleculare și al

Tabela 240

Dependența masei moleculare și a randamentului în policarbonat funcție de cantitatea de piridină introdusă în sistem [2026]

Cantitatea de piridină, moli/mol diol	Masa moleculară	Randament, %, față de teoretic.
2,2	4 500	90,6
3,0	30 000—40 500	90—90,5
4,0	28 500	80,5

randamentului pentru cantități superioare de bază. Probabil în astfel de sisteme, adaosurile de piridină joacă rolul de acceptor de acid și pe cel de catalizator.

3.7.3. UNELE ASPECTE CINETICE ALE POLICONDENSĂRII ÎN SOLUȚIE

Asemănător policondensării la interfază cinetica și mecanismul reacțiilor de policondensare în soluție au fost puțin abordate în literatură. Ambele procese au la bază reacții foarte rapide, între componente cu centri de mare reactivitate și în consecință se caracterizează prin viteze apreciabile: (10^2 — 10^6 l/mol.s).

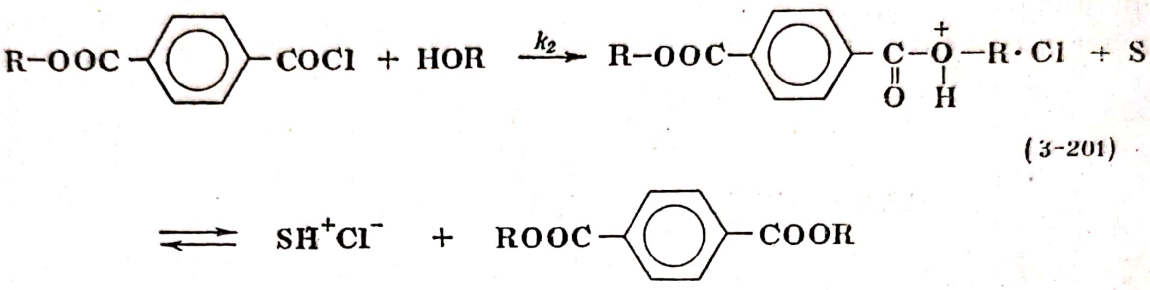
Interacțiunea cloranhidridelor acizilor dicarboxilici cu dioli este însoțită de o pronunțată scădere a energiei libere a sistemului. Echilibrul unor astfel de reacții este astfel puternic deplasat spre formarea polimerului [1789]. S-ar părea totuși că acceptorii de acid de tipul aminelor terțiare sînt răspunzători de această deplasare. Recent S. V. Vinogradova și colaboratorii săi [2035] remarcă că și pentru cazul cînd HCl este sub presiune în sistem, constanta de echilibru în reacția fenilbenzoatului cu HCl în ditolilmetan la 40 °C este de aproximativ $2{,}35 \times 10^{-4}$, ceea ce poate constitui o indicație a ireversibilității policondensării clorurilor acide cu bis-fenolii. Reacția de acilare a diolilor în prezența aminelor terțiare decurge cu viteză mare după o schemă de forma:

$$R-COCl + NR'_3 \leftrightarrows \left[R-C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ N^+R'_3\end{matrix}\right] Cl^- + ArOH \rightarrow R-COOAr + R'_3N \cdot HCl \qquad (3-200)$$

Dacă în unele sisteme vitezele mari oferă avantaje serioase, din punct de vedere al obținerii produselor cu grad de policondensare ridicat, în general, mai convenabile sînt reacțiile lente. Din acest motiv se urmărește uneori încetinirea unor astfel de procese prin modificări structurale aduse reactanților. Astfel, în cazul piperazinei cu doi sau mai mulți substituenți metilici adiacenți la unul sau la ambii atomi de azot, acilarea se desfășoară cu o viteză mai mică decît la derivatul nesubstituit [2036, 2037]. Dar chiar și în asemenea condiții policondensarea este completă în cîteva minute [2015].

V. V. Korşak şi colaboratorii [2030] semnalează desăvîrşirea rapidă a reacţiei de poliamidare dintre 3,3-bis-(4-aminofenil)ftalimidină şi diclorura acidului izoftalic la −30 °C, cînd se atinge viscozitatea maximă în mai puţin de 10 minute (fig. 219).

Date cinetice mult mai bogate se găsesc în lucrările lui G. S. Entelis şi colaboratorii [1789, 2017] care abordează problema policondensării etilenglicolului cu tereftaloilclorura într-o gamă variată de solvenţi. Reacţia condusă în exces de etilenglicol decurge cu formarea β-dihidroxietilentereftalatului. Fixarea primei molecule de etilenglicol se produce foarte repede în timp ce treapta a doua, determinantă în proces, se desfăşoară cu o viteză mult mai mică:

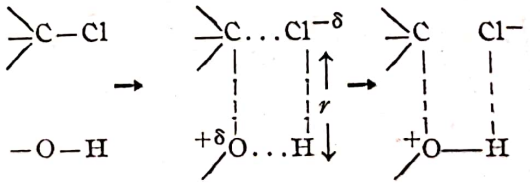


(3-201)

unde: R = $-CH_2-CH_2-OH$; S = solvent.

Reţine atenţia dependenţa liniară a constantei de viteză k_2 de constanta dielectrică a mediului ceea ce poartă evidenţa polarităţii ridicate a complexului intermediar activ, pentru care s-a apreciat o valoare de 9,0 Debye [1789].

Apariţia unui complex intermediar de natura unei perechi de ioni, moleculă polară sau complex cu transfer de sarcină, a fost pusă în evidenţă şi la policondensarea piperidinei cu tereftaloil — sau ftaloilclorură [1977]. Pentru reacţia de poliesterificare G. S. Entelis şi colaboratorii [1789] presupun că starea de tranziţie corespunde următoarei structuri:



(3—202)

unde: r reprezintă dimensiunea „părţii active" a complexului sau distanţa maximă de apropiere a moleculelor de reactant. Pentru acelaşi proces s-a stabilit că energia de activare creşte cu polaritatea mediului (ε) după relaţia [2017]:

$$E = \left(15{,}1 - \frac{23{,}0}{\varepsilon}\right) \text{ kcal/mol.} \qquad (3—203)$$

De o manieră asemănătoare, odată cu polaritatea se modifică şi factorul preexponenţial din ecuaţia Arrhenius.

Influenţa solventului asupra vitezei reacţiei a fost remarcată şi de alţi autori [2003, 2037]. De pildă, în sinteza poliureelor în diferiţi solvenţi,

Scanned with OKEN Scanner

viteza se modifică în ordinea [2038]:

alcool metilic > THF > clorbenzen > acetonă > ciclohexan.

Polaritatea mediului influențează esențial întreaga cinetică a policondensării [2003].

Temperatura reacțiilor de policondensare în soluție se situează obișnuit între 0 — 30 °C [1908]. Cu toate acestea limitele termice în care se conduc procesele sînt mult mai largi. Scăderea temperaturii determină micșorarea vitezei reacțiilor secundare, în schimb afectează conversia și masa moleculară. Dependența viteză de reacție-temperatură a fost studiată de mai mulți autori [2030, 2039—2041].

P. W. Morgan și L. S. Kwolek [2015] constată o creștere a randamentului și a masei moleculare la poli(*trans*-2,5-dimetilpiperazintereftaloil) amidei odată cu scăderea temperaturii. Acest efect este atribuit micșorării vitezelor reacțiilor secundare comparativ cu viteza policondensării însăși.

Pentru poliamidele pe bază de 3,3-bis-(4-amino fenil) ftalidă și izoftaloilclorură [2030], gradul de policondensare maxim s-a obținut la —30 °C (fig. 219). Desfășurarea reacției la temperaturi mai ridicate duce spre o pronunțată scădere a masei moleculare. Aceasta pentru că, începînd chiar de la —20 °C clorura acidă devine solubilă în mediul de reacție, iar procesul își mută locul de desfășurare de la limita de separare între faze, în soluție. De asemenea este posibil ca, în aceste condiții, evacuarea căldurii din sfera de reacție să fie mult mai dificilă.

Temperaturi sub —30 °C sînt defavorabile gradelor de policondensare mari, deoarece, în acest caz, atît cloranhidrida cît și polimerul format sînt foarte puțin solubile în mediul de reacție.

Adaosurile de catalizator la sisteme de policondensare în soluție pot modifica esențial viteza de reacție [2003] deși, uneori apar efecte nedorite privitoare la masa moleculară sau desfășurarea proceselor secundare [2039]. Dacă pentru unele sinteze introducerea catalizatorului este o condiție esențială [1777, 1851], la policarbonați adaosul clorurilor de trimetil benzil și trietil benzil amoniu nu a prezentat nici un efect [2026].

Obișnuit policondensarea în soluție se conduce în sisteme concentrate și cu adăugare continuă de cloranhidridă la soluția reactantului complementar și a acceptorului aflate sub o ușoară agitare. Procedeul se dovedește foarte puțin sensibil la modificări ale concentrației substanțelor de plecare sau ale volumului soluției. Cu toate acestea, în sinteza poliamidelor sau poliesterilor de natură aromată, V. V. Korșak, și colaboratorii

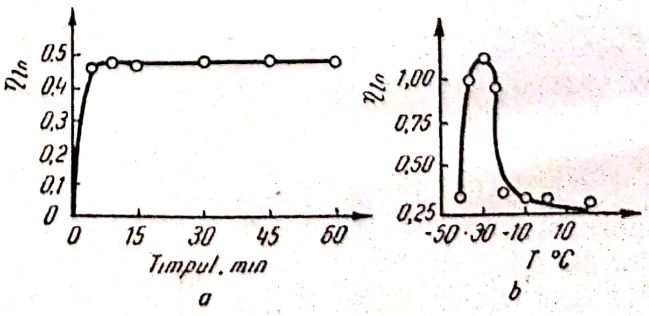


Fig. 219. Dependența viscozității logaritmice reduse a soluției de poliamidă (anilinftaleină + acid izoftalic) [2030]: *a* — de durata reacției la —30 °C; *b* — de temperatura de reacție.

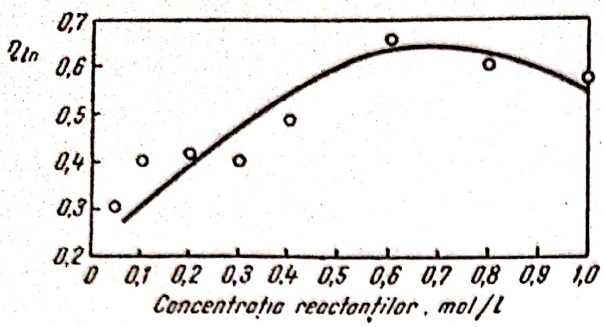


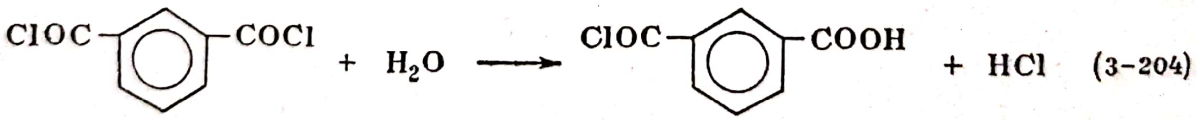
Fig. 220. Dependența viscozității poliesterului de concentrația reactanților tereftaloilclorură și difenilolpropan în mediu de ditolilmetan [1851].

[2030, 1851] și alți autori [2027] găsesc o valoare optimă a concentrației reactanților pentru care se obțin compuși cu masă moleculară mare (fig. 220).

Ordinea de adăugare a diaminei sau a diolului la clorura acidă, respectiv aducerea acesteia din urmă peste reactanții complementari nu prezintă importanță dacă sistemul este bine agitat [2015]. Se pare, totuși, că în sinteza poliamidelor cele mai bune rezultate se obțin adăugînd cloranhidrida solidă peste soluția de diamină [2030]. Procedînd invers este posibil ca, datorită excesului local de diamină, aceasta să preia rolul de acceptor de acid blocîndu-și astfel grupările funcționale. Datele de literatură, privitoare la această temă, sînt totuși contradictorii.

3.7.4. REACȚII SECUNDARE

În procesul de policondensare în soluție apar, pe lîngă reacții secundare proprii procesului interfazic, și o serie de interacțiuni care implică solventul, acceptorii de acid (aminele) sau diferite impurități ale sistemului. Urme de apă, alcooli, acizi prezenți în solvent pot cauza hidroliza parțială a cloranhidridelor modificînd astfel balanța grupelor funcționale [2015, 2020]:



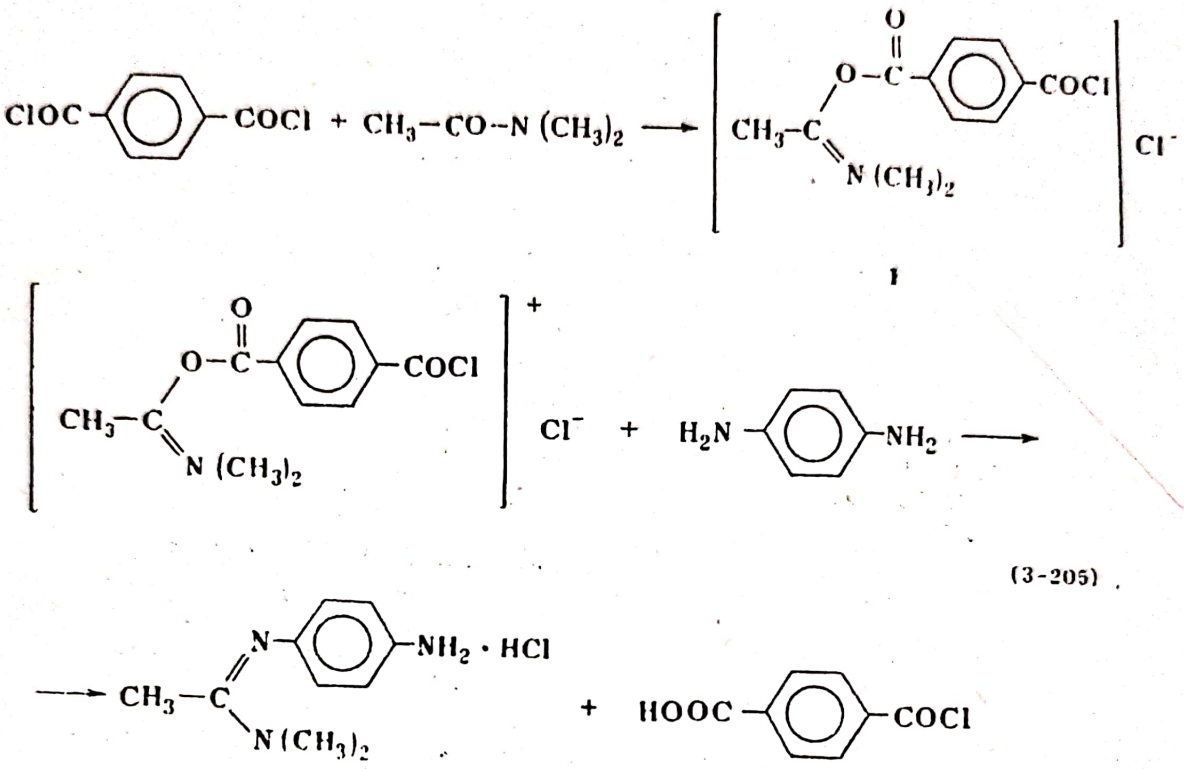
(3-204)

La rîndul său, acidul clorhidric poate scoate din circuit, ca sare inactivă, o parte din diamină. Diacilarea unei singure grupe aminice, întîlnită mai des la diaminele primare, poate cauza ramificarea sau chiar reticularea polimerilor sintetizați [2042].

Cu toate că rolul solventului în reacțiile secundare ale acestui tip de policondensare nu este pe deplin cunoscut, există indicații [2043, 2044] că solvenții de tipul amidelor pot forma cu halogenanhidridele aducți de mare afinitate față de agenți nucleofili (amine). În acest sens,

Scanned with OKEN Scanner

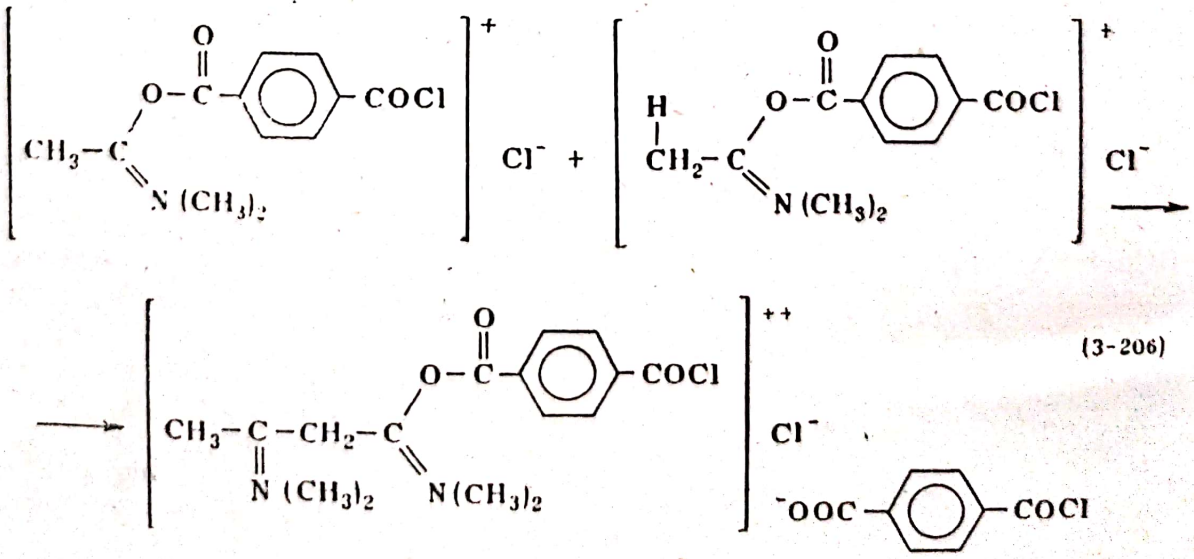
V. M. Savinov și L. B. Sokolov [1777], [2020] presupun că sinteza poliamidelor aromate în soluție de dimetilacetamidă sau DMF este însoțită de următoarele reacții secundare:



I

(3-205)

Există indicații că aductul cu structura I poate suferi transformări ulterioare printre care decarboxilări etc [2045]. Se crede că la dizolvarea cloranhidridei în dimetilacetamidă au loc două reacții ce influențează final masa moleculară: una rapidă de formare a aductului (I) și o reacție lentă în care complexul omopolicondensează conform schemei de mai jos [2020]:



(3-206)

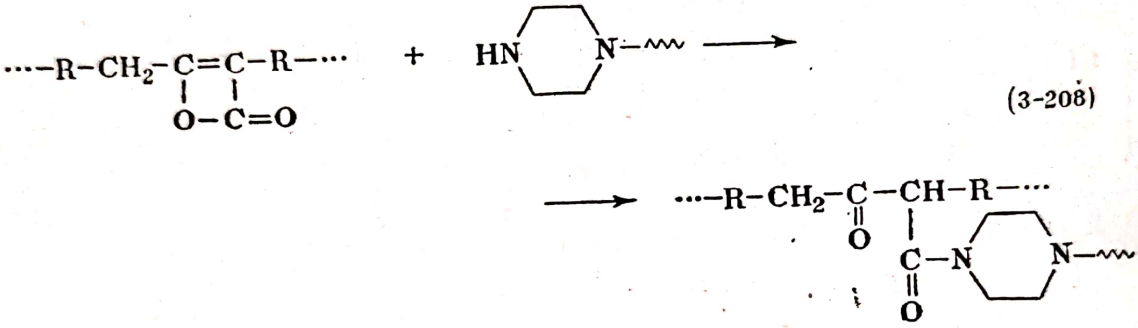
Dacă în policondensările rapide reacţiile secundare nu exercită o influenţă semnificativă, în procesele lente interferenţa reacţiei principale cu cele secundare nu trebuie ignorată. Aminele terţiare folosite ca acceptori de acid interacţionează cu cloranhidridele formînd cetene sau dimeri cetenici [2046]:

$$\ldots-R-CH_2-COCl + R'_3N \rightarrow \ldots-R-CH=C=O + R'_3NHCl$$

şi

$$2\ldots-R-CH=C=O \rightarrow \ldots-R-CH_2-\underset{\underset{O-C=O}{|}}{C}=\underset{|}{C}-R-\ldots \qquad (3-207)$$

În etapele următoare este posibil ca cetenele dimere să intre în reacţie cu grupele funcţionale terminale ale lanţurilor macromoleculare, formînd produse reticulate [2028]:



(3-208)

Este interesant faptul că cetenele nu apar în procese unde se lucrează cu cloranhidride aromate. În cazul acestora din urmă este propusă următoarea schemă de reacţie cu amine terţiare [1908, 2028]:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + R'_3N \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{Cl^{\delta-}}{\overset{|}{N}}{}^{\delta+}-R'_3 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NR'_2 + R'Cl \qquad (3-209)$$

reacţie care conduce la întreruperea creşterii lanţului.

Dacă procesul se petrece în prezenţa apei, este posibilă formarea anhidridei acidului carboxilic:

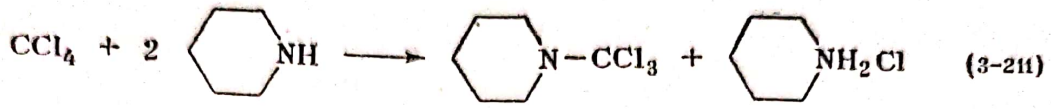
$$2\left[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{Cl^{\delta-}}{\overset{|}{N}}{}^{\delta+}-R'_3\right] \xrightarrow{H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + 2R'_3N \cdot HCl \qquad (3-210)$$

Cu toate acestea probabilitatea apariţiei legăturilor anhidridice pe lanţul macromolecular este redusă, deoarece în mod obişnuit solvenţii utilizaţi la policondensarea în soluţie sînt purificaţi cu mare grijă de orice urmă de apă.

Reacţii similare au fost semnalate şi între amine terţiare şi cloroformiaţi sau sulfonilcloruri; ele dispun de o apreciabilă viteză de desfăşurare, respectiv o interferenţă sporită cu reacţia de bază [2047 — 2049].

Alături de procesele secundare deja menţionate, se cunosc şi interacţiuni cu participarea solvenţilor şi acceptorilor, de exemplu, aminele terţiare

pot interacționa cu hidrocarburi clorurate avînd rol de solvenți (cloroform, tetraclorură de carbon) [2050, 2051], reacția putînd fi catalizată de metale [2052]:



(3-211)

Din acest motiv derivații halogenați aromatici sau alifatici, precum și solvenții de reactivitate similară se vor evita ca medii de policondensare.

3.7.5. DISTRIBUȚIA MASELOR MOLECULARE ÎN POLICONDENSAREA LA TEMPERATURĂ JOASĂ

Studiul distribuției maselor moleculare a produselor de policondensare permite o înțelegere mai profundă a mecanismului reacției și dă indicații pentru alegerea mediului în diferite variante de sinteză.

La procesele de policondensare interfazică sau în soluție, distribuția maselor moleculare, de regulă, se deosebește de cea stabilită prin metoda statistică de către F l o r y [1908, 2053]. În general, polimerii din această categorie pot avea o distribuție mult mai largă sau mult mai restrînsă decît polimolecularitatea statistică cea mai probabilă, din cauza fracționării lor parțiale prin precipitare în timpul sintezei [2042, 2054, 2055]. Aceleași produse dispun de un conținut apreciabil în compuși micromoleculari ciclici [2002, 2003, 2056].

Polimerii care în timpul policondensării la temperatură joasă rămîn în stare dizolvată, se apropie foarte mult sub aspectul polimolecularității de distribuția statistică caracteristică produselor de policondensare la temperatură ridicată. Abaterile cele mai frecvente au fost consemnate în sinteza policarbonaților [2002, 2003, 2057—2059], poliamidelor [1917, 1926, 1959, 2042] sau a polimerilor ureici.

S-a stabilit de asemenea că masa moleculară și distribuția după masa moleculară a polimerilor sintetizați este puternic influențată de natura solventului [2018, 2060]. De exemplu, în sinteza polibenzoxazolilor în solvenți amidici, distribuția maselor moleculare este foarte largă. În asemenea condiții probabilitatea desfășurării reacțiilor de schimb este redusă din cauza fixării HCl și a descreșterii concentrației centrilor activi ($-COCl$, $-NH_2$) în urma interacțiunii lor cu solventul [2060].

Caracteristic pentru polimerii care se separă în timpul sintezei este curba bimodală (cu două maxime) de distribuție a maselor moleculare. Astfel, în sinteza policarbonaților pe bază de difenilolpropan apar două maxime foarte largi datorate depunerii treptate a polimerului în timpul sintezei de lungă durată [2003]. Reacția decurge în două faze. În prima se formează un produs micromolecular prin interacțiunea fosgenului cu sarea de sodiu a bis-fenolului, iar în faza a doua are loc creșterea masei moleculare în prezența catalizatorului. Curbe similare au fost obținute

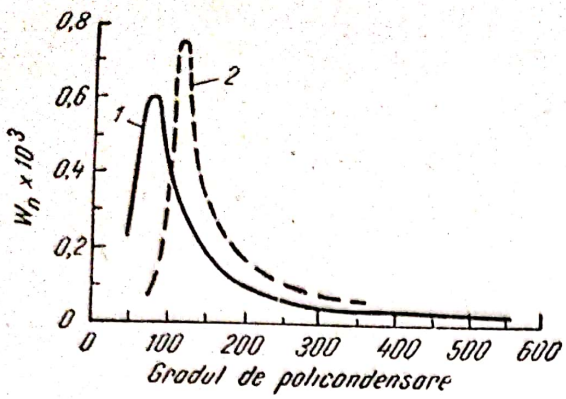


Fig. 221. Compoziția de fracționare a poli(hexametilensebacamidei):
1 — la interfață; *2* — în topitură [2062].

la sinteza poliureelor sau a poli(tetrametilenhexametildicarbamatului) [2055, 2061].

De menționat că distribuția maselor moleculare a polimerilor de policondensare la temperatură joasă și în special a celor obținuți la interfață, se modifică în timpul procesului. La începutul reacției rezultă un polimer cu polidispersie restrînsă, pentru ca spre sfîrșitul ei aceasta să fie mult mai largă. Totuși, compoziția pe fracțiuni a acestor polimeri diferă mult de cea a produselor obținute la temperaturi înalte (fig. 221). La policondensarea interfazică cînd polimerul se separă din soluție vor fi întîlnite totdeauna fracții de mase moleculare mari, ceea ce se explică prin absența reacțiilor de schimb sau distructive care să ducă la omogenizarea produsului [2062].

Recent V. V. Korșak și colaboratorii săi [2063] au dovedit cu ajutorul modelelor că în condițiile de obținere a poliarilaților la temperatură joasă, nu au loc reacții de schimb. Drept urmare, polimerii sintetizați se caracterizează printr-o distribuție îngustă a maselor moleculare. Ulterior, S. V. Vinogradova [2064] arată că la temperaturi mai mari, masa moleculară a poliarilaților poate fi afectată de reacții de schimb, stabilind totodată datele cinetice ale degradării poli[tereftaloil-9,9-bis (*p*-hidroxifenil) fluorenului] sub acțiunea bisfenolului, clorurii de tereftaloil și a diclorurii acidului isoftalic.

M. Nishide și M. Sera [2055] pe exemplul sintezei poliuretanilor la limita de separare între faze, probează modificarea poziției și a maximelor de pe curbele de distribuție sub influența vitezei de agitare, a regimului termic sau a cantității de hidroxid.

P. F. Onyon și E. B. White [2054] consideră că folosirea unor agenți de întrerupere a lanțului (exemplu: benzoilclorură) în sinteza poliamidei 6,6 determină scăderea viscozității polimerului și obținerea unei distribuții mult mai largi a maselor moleculare. De altfel, combinațiile monofuncționale [1929, 2042] sau monomerii cu reactivitate mai mică [2065, 2066] sînt larg utilizați pentru reglarea compoziției pe fracțiuni, cît și pentru înțelegerea mecanismului de policondensare la temperatură joasă.

De un real interes practic sînt modificările de polidispersitate care se realizează prin post-tratarea termică a polimerilor obținuți la interfață. Astfel, P. W. Morgan și S. L. Kwolek [2042] arată că poliamida 6,10 sintetizată prin sus menționatul procedeu, după încălzire la 225°C pentru scurt timp, își modifică compoziția fracțională apropiindu-se de distribuția statistică.

Un fenomen similar este prezentat și de A. Ia. Iacubovici și alții [1998] pentru policarbonați pe bază de 2,2-bis-(4-oxifenil) propan. Polimerul

încălzit timp de o oră în atmosferă inertă la 270 °C, îşi reduce fracţia micromoleculară de la 6,7% la 1,4 — 2,9%.

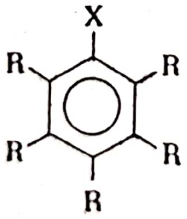
Aşadar, prin folosirea regulatorilor de catenă, a post-tratamentelor termice sau a reacţiilor distructive se pot modifica atît polidispersitatea cît şi proprietăţile fizico-mecanice.

3.8. ALTE PROCEDEE DE POLICONDENSARE

Policondensarea electro-chimică, procedeu relativ nou, îşi are geneza în lucrările lui M. K r a h l [2067] care, încă din 1952 revendică obţinerea de răşini fenol-formaldehidice la trecerea curentului electric printr-un amestec de aldehidă formică şi fenol. Reacţia pare a fi mult mai rapidă decît în cazul conducerii sintezei la cald, nu necesită catalizator, însă pentru a atinge o anumită conductivitate electrică, impune folosirea unui electrolit.

Recent D. C. P h i l l i p s şi alţii [2068] reiau aceste experimente şi găsesc că, exceptînd randamentul, rezultatele policondensării electrochimice a fenolului cu aldehida formică nu diferă de cele obţinute în procedeul clasic catalizat de alcalii. Gel-cromatogramele produselor de electropolicondensare sînt identice cu cele ale oligomerilor de la policondensarea termică probînd existenţa speciilor de masă moleculară joasă, o distribuţie moleculară îngustă. Autorii menţionaţi propun un mecanism al electroiniţierii care concordă cu mecanismul termopolicondensării CH_2O cu fenolul în prezenţa bazelor.

Se remarcă deja o gamă destul de largă de compuşi macromoleculari obţinuţi pe cale electro-chimică. A. F. S h e p h a r d şi B. F. D a n n e l s [2069] revendică obţinerea de polimeri plecînd de la combinaţii aromatice de tipul (I) prin electroliza lor în HF lichid:



X = H, OH

R = H, F, Cl, Br, alchil $C_1 - C_4$

I

G. H. G i l c h [2070] prepară poli(*p*-xililene) pe cale electro-chimică folosind drept electrolit amestecuri de apă şi solvenţi organici miscibili cu apa.

Sînt consemnate numeroase alte exemple [2071—2074], însă de cele mai multe ori produsele sintetizate au rămas insuficient caracterizate, iar informaţiile asupra procesului de sinteză continuă să fie confuze.

* * *

De dată foarte recentă sînt lucrările privind posibilităţile de sinteză mecanochimică a polimerilor de policondensare. Metoda dezvoltată de Cr. Simionescu şi colaboratorii săi [2075—2082] are la bază formarea centrilor activi de natură radicalică sau a unor grupe funcţionale pe seama energiei mecanice consumate în procesele de mecano-distrucţie a unor produse de tipul poliesterilor sau poliolefinelor. Degradarea mecanochimică a poliesterilor [2082] este însoţită de apariţia unor noi grupe funcţionale care în prezenţa unor monomeri convenabili, sînt capabile de condensare dînd copolimeri.

Metoda probează posibilitatea sintezei atît a copolicondensatelor [2075, 2076, 2080, 2081] cît şi a polichelaţilor [2082].

Procesul de policondensare mecano-chimică poate fi condus atît la temperatura camerei cît şi la temperaturi mai coborîte, fiind puternic influenţat de o serie de factori cum sînt: durata măcinării, raportul reactanţilor, temperatura sau atmosfera în care se desfăşoară reacţia [2075]. Prin sinteză mecano-chimică de acest tip se realizează compuşi macromoleculari cu însuşiri electromagnetice, rezistenţă termică şi chimică ridicate [2083].

* * *

Un interesant procedeu este descris de către V. V. Strelko şi Z. Z. Vîsoţkii [2084] care realizează policondensarea aldehidei acetice, etanolaminei, sau a unor aminoacizi aflaţi în stare adsorbită pe silicagel (site moleculare) în prealabil deshidratat în prezenţa unui agent de uscare. Se pare că procesul de sinteză are la bază următoarele reacţii:

$$(n+1)\quad CH_3-CHO \xrightarrow[t<100^\circ]{-n\,H_2O} CH_3-(-CH=CH-)_n-CH=O$$

$$(n+1)\quad HO-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow{-n\,H_2O} HO-(-CH_2-CH_2-NH-)_{n+1}-H \qquad (3-212)$$

în care apa eliberată este fixată de adsorbentul solid.

Principiul teoretic al procesului amintit constă în modificarea entropiei sistemului, realizată prin asigurarea unui anumit grad de ordonare a monomerilor ce urmează a fi policondensaţi, prin adsorbirea acestora pe suprafeţe solide.

În general, trecerea de la monomer la polimer în stare condensată este însoţită de scăderea entropiei, deoarece molecula de monomer intrînd în lanţul macromolecular îşi reduce parţial posibilitatea de mişcare [2085, 2086]. Pe considerente de ordin termodinamic se poate afirma că policondensarea (polimerizarea) în stare condensată are loc numai în condiţiile unui efect termic de reacţie pozitiv. Cu toate acestea, dacă entropia sistemului iniţial este redusă printr-o preordonare a moleculelor de monomer, atunci valoarea negativă a acesteia va fi suficient de mică, pentru ca la o ordonare foarte avansată a reactanţilor (la temperaturi joase, în reţea cristalină) să îşi schimbe semnul. Acest lucru face posibilă desfăşurarea reacţiei de sinteză macromoleculară chiar dacă efectul termic este apropiat de zero sau negativ [2086].

Scanned with OKEN Scanner

3.9. TIPURI DE COMPUŞI MACROMOLECULARI DE POLICONDENSARE

Funcţie de condiţiile experimentale utilizate în reacţiile de sinteză a compuşilor macromoleculari de policondensare, acestea pot aparţine uneia din următoarele categorii de procese: de temperatură joasă (<100°) sau de temperatură ridicată (>200°). Primele presupun utilizarea unor monomeri cu reactivitate ridicată a căror interacţiune decurge practic cantitativ şi cu viteză foarte mare chiar la temperatura camerei.

Policondensarea la temperaturi ridicate pune în evidenţă o serie de avantaje printre care menţionăm gama foarte largă de polimeri ce pot fi sintetizaţi, îmbogăţită şi mai mult de posibilităţile de diversificare a procedeului odată cu utilizarea solvenţilor, plastifianţilor sau de conducere a procesului în fază solidă. Toate acestea fac ca reacţiile la temperatură ridicată să fie astăzi de departe cele mai importante din punct de vedere economic. Nu trebuie neglijate însă, specificul şi perspectivele care se deschid în faţa procedeelor de sinteză la temperatură joasă, care, deşi au o aplicabilitate restrînsă, prezintă o serie de avantaje faţă de cele la temperaturi ridicate (tabela 241).

Astfel, după cum a mai fost arătat, policondensarea la temperatură joasă nu necesită aparatură complicată, decurge la presiune atmosferică şi se termină în cîteva minute. În plus, acest procedeu nu este dominat

Tabela 241

Comparaţie între metodele de sinteză la temperatură joasă şi la temperatură ridicată (topitură) [1908]

	Policondensare la temperatură joasă	Policondensare la temperatură ridicată
	Substanţele iniţiale	
Puritate	Moderată pînă la ridicată	Ridicată
Raportul stoichiometric	Adesea tolerant, cu abateri mari.	Necesară
Stabilitate la încălzire	Nu este necesară.	Necesară
Structura	Domenii largi, limitate de cerinţele de reactivitate.	Limitată de stabilitatea termică şi de minimul de reactivitate.
	Condiţiile de policondensare.	
Timpul	Cîteva minute	1—25 ore
Temperatura	0—40°C	> 200°C
Presiunea	Atmosferică	Ridicată şi joasă.
Aparatură	Simplă, deschisă	Specială, adesea autoclave.
	Produsele de reacţie	
Randament	Coborît pînă la ridicat	Ridicat
Structură	Extrem de variată	Limitată de stabilitatea termică.
Produse secundare	Sare	Apă şi compuşi organici volatili.

Scanned with OKEN Scanner

de neechivalenţa grupelor funcţionale ale reactanţilor sau de prezenţa impurităţilor. Polimerii sînt rezultat al interacţiunii unor cantităţi stoichiometrice de substanţe iniţiale, indiferent de rapoartele în care acestea au fost luate în lucru.

Urmînd metoda policondensării interfazice se pot obţine polimeri cu grupe libere reactive pe catenă, care în condiţiile unei reacţii în topitură pot da produse tridimensionale insolubile şi infuzibile [1909]. Astfel, pornind de la 1,3-diaminopropanol-2 şi dicloranhidrida acidului sebacic se obţine polimerul:

$$-CO-(CH_2)_8-CO-NH-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}-CH_2-NH-$$

Un neajuns al policondensării la temperatură joasă, respectiv al policondensării interfazice, rezidă din faptul că în aplicarea procedeului la o scară largă, în urma reacţiei rezultă multă sare ca produs secundar, implică regenerarea şi purificarea unor cantităţi mari de solvenţi, iar polimerul se obţine sub formă de pulbere. Pulverulenţa şi volumul mare al polimerului face dificilă izolarea (filtrarea) şi prelucrarea sa. Înainte de extrudere sau presare, pulberea care include mult aer este necesar să fie tabletată. Din punct de vedere economic, costul ridicat al monomerilor utilizaţi în policondensarea la temperatură joasă anulează avantajele ce decurg din durata scurtă a procesului şi din simplitatea aparaturii. În multe situaţii cloranhidridele folosite în sinteze sînt uşor hidrolizabile ceea ce face ca în final, randamentul în polimer să fie coborît.

De altfel, în alcătuirea tabelei 241 s-au efectuat unele simplificări. De exemplu, atît pentru procedeul la temperatură joasă cît şi pentru cel la temperatură ridicată s-au luat în considerare reacţii ce decurg cu randamente mari. Cu toate acestea, în timp ce policondensarea în topitură reprezintă un proces de echilibru, în timpul căruia masa moleculară a polimerului creşte continuu, policondensarea la temperatură joasă este ireversibilă; dacă procesele sînt foarte rapide, atunci în multe zone se pot forma compuşi cu masă moleculară mare, însă global randamentul va fi mic.

3.9.1. POLIMERI CU FUNCŢIE INTERNĂ ESTERICĂ

Noţiunea de poliester cuprinde o mare varietate de compoziţii moleculare. În general, această denumire este atribuită compuşilor macromoleculari ce conţin grupe funcţionale interne de tip —COO— ca parte componentă a lanţului principal. Nu trebuie ignorat faptul că sub aceeaşi definiţie literatura reţine şi alţi polimeri cum sînt: policarbonaţii (esteri ai acidului carbonic), politioesterii, poliesterii ce conţin fosfor etc [2087].

Materialele cu caracter poliesteric sînt cunoscute de foarte mult timp, dar primele sinteze şi studii sistematice asupra acestei clase de polimeri aparţin lui Carothers şi colaboratorilor săi [1]. Poliesterii

obţinuţi în principal din substanţe de plecare cu caracter alifatic sînt uşor fuzibili, instabili la agenţi chimici şi cu restrînse aplicaţii practice.

Anul 1941, datorită descoperirii PET-ului de către J. R. Whienfield şi J. T. Dickson [2088], poate fi considerat drept începutul dezvoltării celei mai importante fibre sintetice comerciale şi odată cu aceasta a întregii clase de poliesteri importanţi pentru tehnică.

În ultimul timp şi poliesterii de tip alifatic şi-au găsit interesante utilizări ca intermediari în sinteza cauciucurilor poliuretanice, spumelor sau ca plastifianţi. Din aceste considerente atenţia cercetărilor este îndreptată nu numai asupra compuşilor de tip esteric cu temperatură de fuziune ridicată dar şi asupra celor uşor fuzibili, remarcîndu-se în ultimele două decenii un număr impresionant de lucrări consacrate studiului acestei ultime categorii de polimeri. Poliesterii cunoscuţi pînă în prezent sînt extrem de variaţi din punct de vedere structural sau al proprietăţilor; ei pot fi liniari sau ramificaţi, termoplastici sau termorigizi, cristalini, sau amorfi, saturaţi sau nesaturaţi etc. Diversitatea lor produce greutăţi în calea unui studiu sistematic.

3.9.1.1. Sinteza poliesterilor

În literatură [1, 1850, 2087, 2089—2091] sînt menţionate numeroase metode de sinteză a poliesterilor care includ atît procedee de policondensare directă a acizilor dicarboxilici sau a oxiacizilor cu glicolii cît şi reacţii de polimerizare a ciclurilor lactonice sau a esterilor ciclici.

3.9.1.1.1. Reacţia de poliesterificare directă

Cea mai simplă cale de obţinere a poliesterilor constă în încălzirea unui amestec format dintr-un diacid sau oxiacid şi un glicol sau la temperaturi ce variază între 150—250 °C, uneori chiar mai ridicate, cînd în sistem apare compusul macromolecular eliminîndu-se apa drept produs secundar:

$$n\ HO-R-OH + n\ HOOC-R'-COOH \rightleftharpoons H-[O-R-OCO-R'-CO]_n-OH + (2n-1)H_2O$$

$$n\ HO-R-COOH \rightleftharpoons H-[O-R-CO]_n-OH + (n-1)H_2O \qquad (3-213)$$

O variantă a acestei metode constă în folosirea anhidridei acidului dicarboxilic, care prezintă avantajul creşterii vitezei de interacţiune.

Reacţia de policondensare directă poate fi catalizată de protoni proveniţi fie de la grupele funcţionale acide, fie de la mici adaosuri de acizi minerali.

Pentru prima variantă se impune stoichiometria reactanţilor, esenţială pentru a preveni procesele secundare în urma cărora se ajunge la polimeri cu mase moleculare mici [1]. Cu toate acestea, în practică se utilizează un mic exces de glicol [1850] care este îndepărtat pe parcurs din sistem cu ajutorul vidului, a unui curent de gaz inert sau trecînd vaporii unei substanţe inerte prin amestecul topit [2092]. În prezenţa excesului de glicol

Scanned with OKEN Scanner

policondensarea începe ca un proces de esterificare directă pentru ca în partea sa finală să devină o reacție de interschimb esteric:

$$P_m-OCO-R'-COO-R-OH + P_n-OH \rightleftharpoons P_m-OCO-R'-COO-P_n + HO-R-OH \quad (3-214)$$

Glicolii în exces măresc viteza inițială de esterificare și influențează favorabil echilibrul.

Plasîndu-se așadar pe teritoriul reacțiilor de echilibru este firesc ca succesul poliesterificării acizilor dicarboxilici să depindă de eficiența cu care se îndepărtează apa din sistem. Procedeele cele mai larg utilizate se referă la conducerea reacției în solvenți inerți care îndepărtează apa ca azeotrop, sau la efectuarea unor policondensări la temperaturi moderate urmate de desăvîrșirea reacției sub vid.

În tabelele 242—244 sînt prezentați cîțiva poliesteri obținuți prin condensarea glicolilor cu acizii dicarboxilici menționați în literatură.

Tabela 242

Poliesteri obținuți prin poliesterificare directă [1771, 2087]

Nr. crt.	Acidul	Glicolul $HO-(CH_2)_n-OH$
1	2	3
1	Alifatic (carbonic, oxalic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, sebacic).	$n = 2, 3, 6, 10$
2	Alifatic (oxalic, malonic, succinic, adipic, suberic, azelaic, sebacic, dodecandicarbonic, undecandicarbonic).	$n = 2$ și 2,2′-dimetiltrimetilenă
3	Ftalic	$n = 2, 3, 6, 10$
4	Tereftalic	$n = 2, 3, 6, 8, 10, 18$ și 2,2′-dimetiltrimetilenă
5	Izoftalic	$n = 2-6$
6	Hexahidrotereftalic (*cis* și *trans*)	$n = 2, 4, 6$ și 2,2′-dimetiltrimetilen
7	1,5; 2,6-; și 2,7-naftalen dicarboxilic.	$n = 1-6$
8	Bis-benzoic ($HOOC-C_6H_4-R-C_6H_4-COOH$) *p, p′*-substituit	
	$R = -$	$n = 2,6$
	$R = -O-CH_2-CH_2-O-$	$n = 2-6, 10, 18.$
	$R = -O-(CH_2)_x-O-$ $x = 3-6$	$n = 2, 6, 10.$
	$R = -(CH_2)_x-$ $x = 0-6$	$n = 2-6$
	$R = O, OCH_2,$ $O(CH_2)_x-C_6H_4-(CH_2)_x-O$; $x = 0,1$	$n = 2-6$
	$R =$ etiliden	$n = 2$
	$R = S, S(CH_2)_xS$ $x = 1-6$	$n = 2-6$
	$R = NR'-(CH_2)_x-NR'$; $R' = H$ sau alchil $x = 2-10$	$n = 2-10$
	$R = CO$	$n = 2$
	$R = SO_2$	$n = 5$
	$R = NHCO$ (*m,m′*-substituit)	$n = 2-10$
	$R = -O-CH_2-CH_2-O-$	$n = 2$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 242 (continuare)

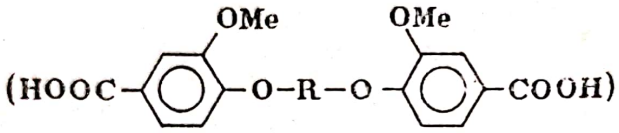
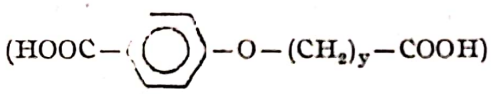
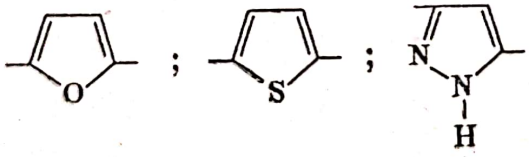
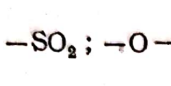
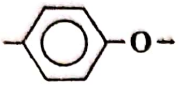
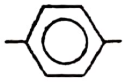
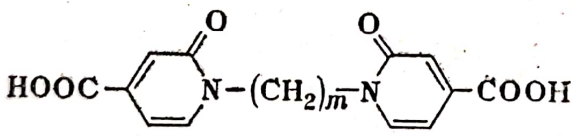
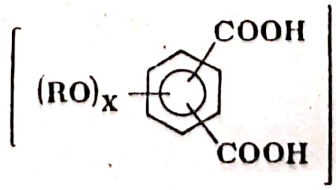
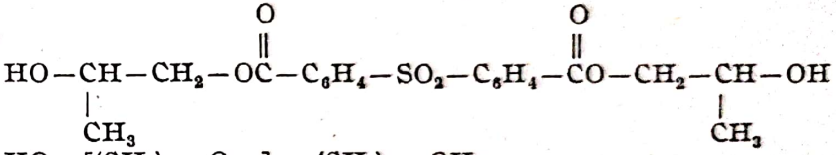
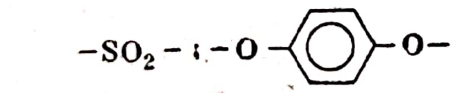
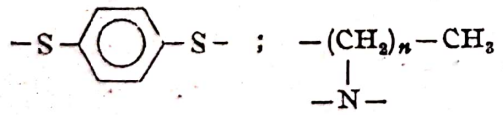
Nr. crt.	Acidul	Glicolul $HO-(CH_2)_n-OH$
1	2	3
9	Dibenzoic 2,2′-Dimetildibenzoic	$n = 2, 4$ $n = 2$
10	4,4′-Difenildiacetic	$n = 2$
11	Acid ce conține legături olefinice neconjugate (dihidromuconic)	$n = 2, 10$
12	Bis-vanilic *p,p′*-substituit  $R = (CH_2)_x$; $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$: $x=6$	$n = 2$
13	Metilen-bis(2-hidroxil-3-naftoic)	$n = 2$
14	ω-(*p*-Carboxifenoxi)alcanoic  $y = 1,3 - 6,10$	$n = 2, 6$
15	Tereftalic substituit Substituent = 2 Cl, Br sau CH_3; 2,5-di-Cl, Br sau CH_3; sau 2,3-di CH_3	$n = 2$
16	Stilben dicarboxilic	$n = 2-16$
17	4,4′-Dicarboxidifenilsulfona (sau diesterul)	$n = 2-12$; 2-metiltetrametilen; 2,2′-dimetiltrimetilen.
18	Acizi dicarboxilici heterociclici sau heterociclici substituiți: 	$n = 2$ sau alți glicoli.
19	Aromatic $[HOOC-(CH_2)_n-X-(CH_2)_n-COOH]$ $n = 0-4$ 	$n = 2-12$

Tabela 242 (continuare)

Nr. crt.	Acidul	Glicolul $HO-(CH_2)_n-OH$
1	2	3
	$y = (CH_2)_n$; $-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-$; $-O-(CH_2)_{n+1}-O-$, $-(CH_2)_n-S-(CH_2)_n-$; $-S-(CH_2)_{n+1}-S-$; $-SO_2$;  ;  ; $-(CH_2)_n-CH_3$; $-N-$ $n = 0-4$	
20	α,ω-Dicarboxil disulfone $(HOOC-(CH_2)_n-SO_2-CH_2-X-CH_2-SO_2-(CH_2)_n-COOH$ $n = 3-5$ $X = -$; $(CH_2)_{2-4}$; 	$n = 2,4-6, 10$
21	Polimetilen-N,N'-bis(piridon-6-carboxilic)  $m = 2-10$	$n = 2-10$
22	Alcoxibenzendicarboxilic  R = alchil inferior $x = 1-3$	$n = 2-10$

Poliesteri pe bază de diacizi și dioli [1771, 2087]

Nr. crt.	Acidul	Glicolul
1	2	3
1	4,4′-Dicarboxifenilsulfona	$H-(OR)_n-OH$; $n=2-12$ $HO-[(CH_2)_x-O]_n-(CH_2)_x-OH$ $x=2-4$; $n=1-10$; 
2	$HOOC-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-COOH$ $n=0-4$ $HOOC-(CH_2)_n-C_6H_4-Y-C_6H_4-(CH_2)_n-COOH$ Y = $-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-$; $-O-(CH_2)_{n+1}-O-$; $-(CH_2)_n-S-(CH_2)_n-$; $-S-(CH_2)_{n+1}-S-$;   $n=0-4$	$HO-[(CH_2)_x-O-]_n-(CH_2)_x-OH$; $x=2-4$; $n=1-10$
3	Dihidromuconic	Dietilenglicol
4	Maleic, tiodiglicolic, ftalic, succinic, adipic, sebacic, azelaic.	Tiodiglicol
5	Izoftalic, adipic, 3,6-ditioheptandioic, perfluoroglutaric, perfluoroadipic.	Dioli ce conțin fluor (2,2,3,3,4,4-Hexafluorpentandiol, 2,2,3,3,4,4,5,5,-octa-fluorohexandiol)
6	$HOOC-C_6H_4-COOH$	$HO-CH_2-(CF_2)_n-CH_2-OH$ $n=1-5$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 244

Poliesteri din diacizi şi bisfenoli sau glicoli ciclici [1771, 2087]

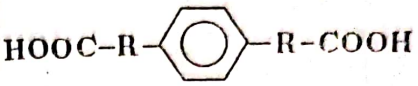
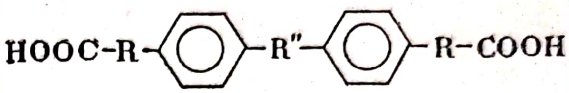
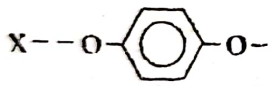
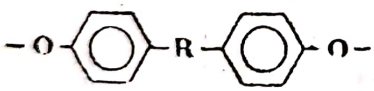
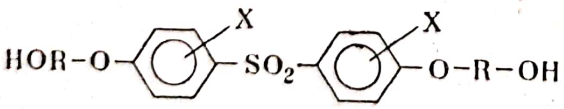
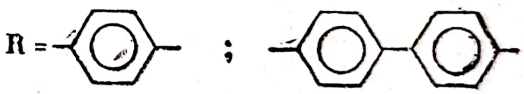
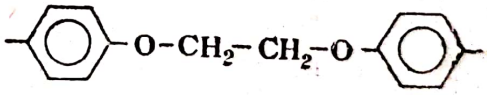
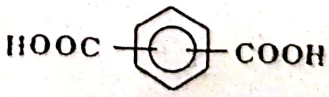
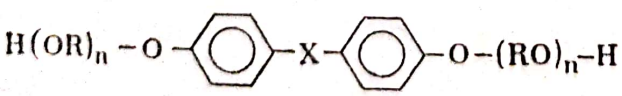
Nr. crt.	Bisfenolul sau diolul ciclic	Diacidul
1	2	3
1	Naftalen (1,4-; 1,5-; 2,6-; 2,7-)	$HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m=0,3-5,8$, Cetoalcanoic aromatic.   $R_x = (CH_2)_x$; $x = 0-n$ $R'' = (CH_2)_n$; CO, O, S, SO_2, NR.
2	Hidrochinonă	Idem
3	Bis-fenoli ($HO-C_6H_4-R-C_6H_4-OH$) $R = (CH_2)_n$; O; CO; S; SO_2; NR	Idem
4	Hidrochinonă	Aromatic (1,5-; 2,6- şi 2,7-naftalenoftalic şi clorizoftalic; clortereftalic şi 2,5-diclortereftalic; 3,3′- şi 4,4′-difenil).
5	Trans-Quinitol	$HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m = 4$
6	Hexahidrochinonă	$HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m = 8$
7	Bis(β-hidroxietil)eteri ai bis-fenolilor. $HO-(CH_2)_2-X-(CH_2)_2-OH$   $R = (CH_2)_m$, CO, O, S, SO_2 şi NR X = dioxinaftalene (1,4-; 1,5-; 2,6; sau 2,7-)  R = 2–4 atomi de C în radicalul alchilenic X = H sau grupă alchilică mai mică în orto sau meta.	$HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m = 0-12$ Aromatic ($HOOC-R-COOH$)   $HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m = 2-6$  Maleic, fumaric şi itaconic
8		Maleic şi fumaric

Tabela 244 (continuare)

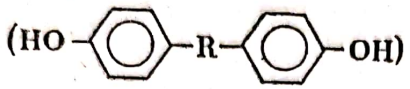
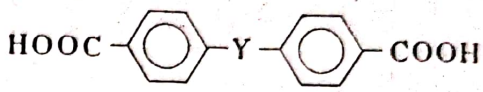
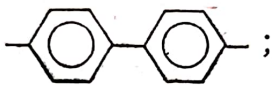
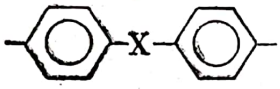
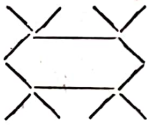
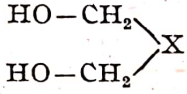
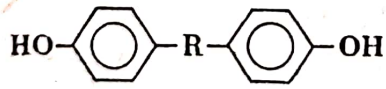
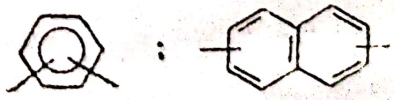
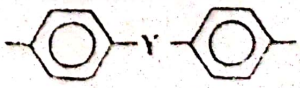
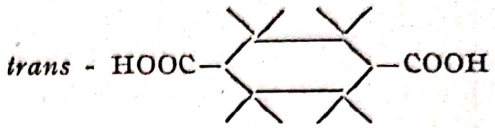
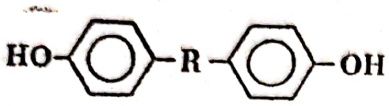
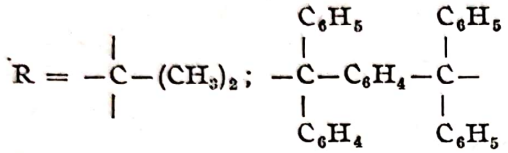
Nr. crt.	Bisfenolul sau diolul ciclic	Diacidul
1	2	3
	$n = 1,2$; X = radical 2-alchildenic de 3—4 atomi de C $R = (CH_2)_x$; $x = 2,3$	
9	Bis-fenoli 	Aromatic (izoftalic),  Y = O; $C(CH_3)_2$; $HCCH_3$
	$R = -C(CH_3)_2$; $-CH-CH_3$; $-HC-C_6H_5$ ciclohexil	
10	m,m′ și p,p′ esteri de tipul HO—Ar—OH Ar=C_6H_4 ;  ;  X = O,S,CO,$(CH_2)_n$,—O$(CH_2)_n$—O—	$HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m=0-12$
11	1,4-ciclohexani (HO—R—  —R—OH)	*trans*-Hexahidrotereftalic
12	R = —(*cis* și *trans*), CH_2 Dialchilaromatici geminali 	Idem
	X = benzen; ciclohexil	
13	Bis-fenoli 	Fumaric
14	R = ciclohexil, $C(CH_3)_2$; $CH_3-C-C_2H_5$ 1,4-Dihidroximetilciclohexan (*cis* sau *trans*)	$HOOC-(CH_2)_m-COOH$; $m=0,2,4,6,7,18$. Carbonic; dietil-eter; α-etil și α,α′-dietilalcanoic (1,4; 1,5)   Y = SO_2; —; O; CO; C_2H_4; OC_2H_4O

Tabela 244 (continuare)

Nr. crt.	Bisfenolul sau diolulciclic	Diacidul
1	2	3
15	1,1-Dihidroximetilciclohexan	
16	Naftalen (1,5-; 1,6-; 1,7-); 2,2-difenilen; bis-fenol  	Izoftalic și tereftalic

Un număr mare de lucrări, în special patente [2093—2101] este consacrat sintezei poliesterilor cu structuri dintre cele mai variate precum și problemelor cinetice și de echilibru a reacțiilor de poliesterificare directă [1823].

Obținerea poliesterilor din oxiacizi este de asemenea tratată pe larg în lucrările [2095, 2102, 2103]. Astfel, M. Hasigawa, [2102] sintetizează poliesteri pe bază de 6 (sau 7) carboxi-2-oximetil-1,4-benzodioxan, realizînd produse filabile. H. Ludewig, H. Ramm și K. Wiegand [2103] policondensează acidul *p*-oximetil benzoic la 200—260° în absența catalizatorilor timp de 24—48 ore precum și în prezența acetaților de magneziu sau cobalt în proporție de 0,05% reușind să reducă durata de reacție la 14—16 ore. C. S. Marvel și M. A. Osman [2104] revendică formarea de poliesteri prin reacția dintre acizii 12-hidroximetiltetrahidroabietic și 12-hidroximetiltetrahidroabietanol, polimerii sintetizați evidențiind interesante proprietăți.

V. V. Korșak și S. V. Vinogradova [2096] obțin poliesteri plecînd de la acizi dicarboxilici polimetilenici cu *o*-, *m*- și *p*- xililenglicoli, folosind tehnica de policondensare în topitură.

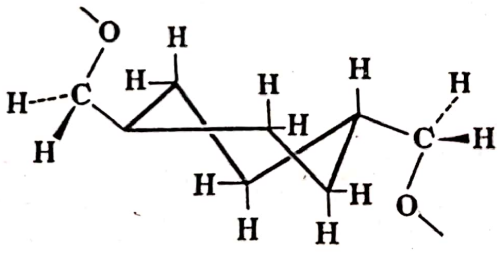
Proprietățile poliesterilor cu structuri aromate s-au dovedit superioare produselor alifatice ceea ce explică apariția a numeroase patente și lucrări consacrate sintezei poliesterilor aromatici, plecîndu-se de obicei de la dioli alifatici și acizi dicarboxilici aromatici [1954, 2105—2110]. Reacțiile sînt conduse de regulă în topitură, în una sau două etape. Pentru ultimul caz, în primul stadiu se lucrează la presiuni ridicate și în prezența unor mici cantități de săruri de sodiu sau potasiu ale acizilor dicarboxilici. Faza a doua a procesului necesită catalizatori speciali de tipul acetatului de zinc sau oxidului de stibiu [2104, 2111] precum și presiune redusă în scopul

Scanned with OKEN Scanner

eliminării produselor secundare. Prezintă interes şi sintezele de poliesteri efectuate de K. A. Andrianov şi colaboratorii [2108] din 4,4'-dioxidifenilolpropan şi acizii ftalic şi izoftalic. Se stabileşte că la temperaturi ridicate (250 °C) reacţia conduce la formarea de polimeri coloraţi cu mase moleculare mici.

Gama acizilor dicarboxilici sau a diolilor utilizaţi în reacţia de poliesterificare directă devine treptat foarte variată. Se sintetizează polimeri plecînd de la acizii tereftalic şi izoftalic şi nitroalcooli, cu mase moleculare mici şi conversii reduse. O serie de lucrări şi patente [2100, 2112] precizează posibilitatea sintezei poliesterilor cu azot. În acest scop se folosesc acizi de tipul N,N'-bis-(*p*-carboxibenzoil)piperazinei sau 2,5- şi 2,6-piperidindicarboxilic [2100].

C. J. Kibler, A. Bell şi J. G. Smith [2113] prepară o serie de poliesteri ai *trans*-1,4-ciclohexandimetanolului şi compară punctele lor de fuziune cu cele ale unei serii omoloage de polimeri ai *p*-xililenglicolului obţinută cu aceiaşi acizi dicarboxilici. Între temperaturile de topire ale compuşilor sintetizaţi din acelaşi acid alifatic şi cei doi dioli se constată diferenţe neesenţiale. Cu toate acestea poliesterii derivaţi din acizi bibazici aromatici şi *trans*-1,4-ciclohexandimetanol se topesc la temperaturi mai mari decît polimerii corespunzători obţinuţi din *p*-xililenglicol. Deşi unităţile structurale ale celor doi poliesteri sînt foarte asemănătoare ca formă, în cazul polimerului din 1,4-ciclohexandimetanol se constată o „concentraţie" a rigidităţii şi simetriei mai mare per unitate, astfel că perioada de identitate oxigen-oxigen va fi inferioară celei din polimerii pe bază de xililenglicol:



De altfel, comportarea termică a poliesterilor acizilor dicarboxilici aromatici cu dioli de tipul *p*-xililenglicolului hidrogenat i-a indicat spre utilizare în domeniul unor fibre cu calităţi deosebite [2114, 2115]. Polimerii se topesc la 290—295 °C, iar textilele realizate nu se electrizează, nu se şifonează şi sînt rezistente la acţiunea apei.

O atenţie deosebită se acordă în ultimul timp poliarilaţilor sintetizaţi din difenoli cu acizi dicarboxilici aromatici [2110, 2116, 2117] care se caracterizează printr-o rezistenţă termică şi mecanică remarcabilă putînd forma filme şi fire [2118].

Recent F. G. Baddar şi colaboratorii [2119, 2120] efectuează un amănunţit studiu cinetic al poliesterificării anhidridelor acizilor γ—fenil, γ-*p*-metoxifenil- şi γ-*p*-clorofenilitaconic cu etilenglicol în prezenţa sau în absenţa acidului *p*-toluensulfonic drept catalizator, găsind că

reacţia este de ordinul doi. Ei urmăresc efectul substituenţilor asupra vitezei de reacţie în cazul acizilor γ-arilitaconici specificînd că în procesele necatalizate, viteza de poliesterificare este mărită de grupele electrono-acceptoare şi micşorată de cele electrono-donore; pentru reacţiile catalizate efectul este invers [2119].

J. J. O'Malley şi J. W. Stauffer [2121] obţin poliesteri şi copoliesteri izomeri pe bază de acid sebacic şi dioli alifatici (1,6-hexan diol, 2-metil-2-etil-1,3-propandiol,2,5-hexandiol şi 2,3-dimetil-2,3-butandiol), caracterizaţi prin capacităţi diferite de cristalizare şi un interval al temperaturilor de topire cuprins între 65—70 °C, funcţie de masa lor moleculară. Dintre toţi homopolimerii studiaţi, numai poliesterii acidului sebacic cu 1,6-hexandiolul cristalizează.

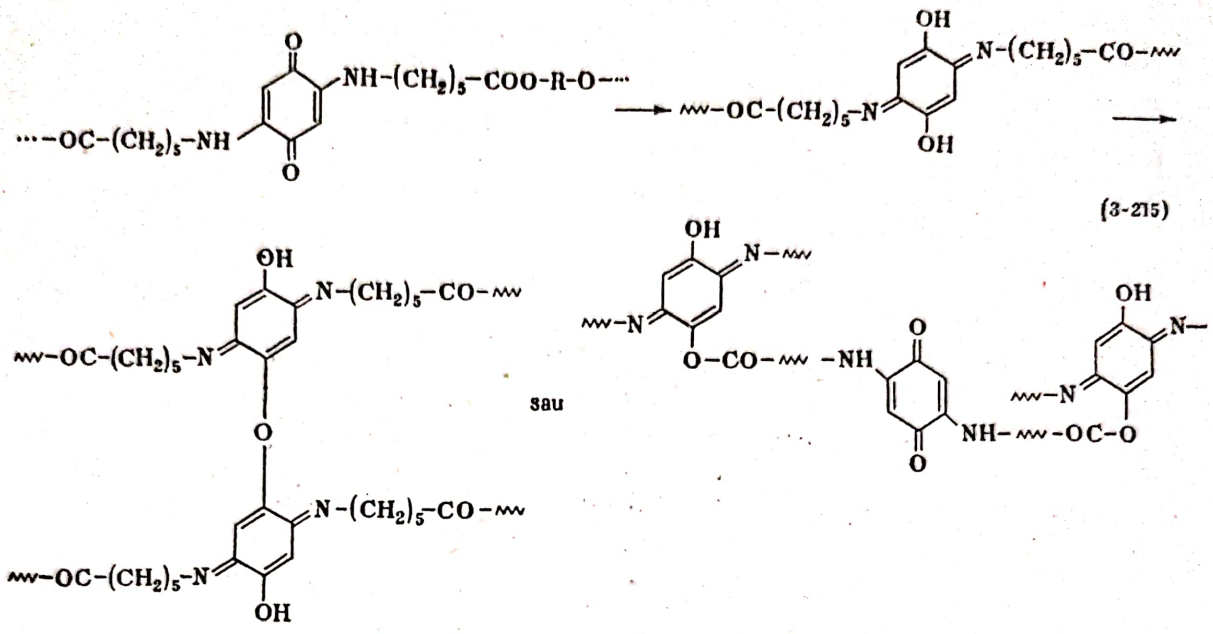
Poliesterii alifatici cu mase moleculare mici sînt foarte mult utilizaţi ca agenţi de plastifiere ai materialelor plastice. Astfel, E. I. Ceauşescu şi colaboratorii sintetizează poliesteri pe bază de acid adipic şi 1,2-propilenglicol cu mase moleculare cuprinse între 1 000—2 000. Reglarea gradului de policondensare se face printr-un exces de diol. În plus, se stabileşte că la timpi de reacţie constanţi masa moleculară a produselor este proporţională cu cantitatea de catalizator [2122, 2123].

Procedeul de poliesterificare directă este menţionat frecvent la producerea polimerilor cu structură nesaturată. Sinteza lor reclamă acizi carboxilici cu legături duble şi în special anhidridă maleică sau acid fumaric [2124—2132]. Mulţi autori [2124], [2125, 2133] semnalează că în procesul de policondensare în topitură —cu participarea anhidridei (acidului)maleice — are loc o parţială sau totală izomerizare a maleaţilor la fumaraţi. Gradul de *cis-trans* izomerizare determină în bună măsură proprietăţile produselor finale. Astfel, poliesterii ce conţin verigi fumarice se remarcă prin viscozităţi mai mari, reactivitate sporită, iar în stare întărită oferă rezistenţă şi stabilitate termică. Procesul de izomerizare a acidului maleic în acid fumaric presupune trecerea izomerului labil într-o stare energetică mult mai stabilă — forma *trans*. Gradul de izomerizare este determinat de condiţiile de esterificare, respectiv de temperatura şi durata reacţiei [2125], aciditatea sistemului, natura substanţelor iniţiale, prezenţa catalizatorilor etc.

Răşini poliesterice similare au fost preparate folosind şi alţi acizi dicarboxilici nesaturaţi. Astfel, se consemnează o întreagă gamă de produse obţinute din acizi de tipul 1,4-pentadien-3-on-1,5-dicarboxilic, 8,12-eicosadien-1,18-dicarboxilic, 8-vinil-10-octadien-1,18-dicarboxilic etc [2134, 2135].

Schimbările structurale produse substanţelor de plecare în procesul de policondensare au drept consecinţă modificarea proprietăţilor polimerilor sintetizaţi. Au fost realizaţi poliesteri rezistenţi la foc pe bază de glicoli şi acizi ce conţin clor [2136—2139], polimeri cu proprietăţi elastice din glicoli fluoruraţi şi acizi dicarboxilici [2140—2141], poli(eter-esteri) cu structuri alternante din acid 2,2-di-(*p*-fenilenoxiacetic)propan şi dioli alifatici sau aromatici [2142—2145], sau polimeri pe bază de acizi dicarboxilici cu nucleu chinonic şi o gamă largă de dioli [1775]. În acest ultim

caz, poliesterul 2,5-bis-(5-carboxi-*p*-fenilamino)-*p*-benzochinonic suferă structurări datorită ciclurilor chinonice, generînd relativ ușor geluri:



(3-215)

Copolimerizarea poliesterilor nesaturați cu monomeri vinilici sau polimerizarea esterilor micromoleculari cu legături duble [2146—2150] a permis obținerea unor produse cu largă utilizare practică datorită proprietăților lor adezive, a rezistenței electrice sau la acțiunea agenților chimici [2151].

În literatură există indicații privitoare la sinteza poliesterilor acetilenici [2152—2154]. Astfel, C. S. Marvel și J. H. Johnson [2152] H. Batzer și colaboratorii [2153, 2154] obțin polimeri cu legături acetilenice în lanț plecînd de la acid sebacic și 2-butin-1,4-diol sau acizi acetilen-dicarboxilici cu diferiți dioli. Într-o publicație din 1965 B. A. Feit și alții [2155] arată care sînt condițiile experimentale pentru realizarea poliesterilor acetilenici cu resturi, fie de 2-butin-1,4-diol, fie de acizi acetilen-dicarboxilici, sau din ambele tipuri.

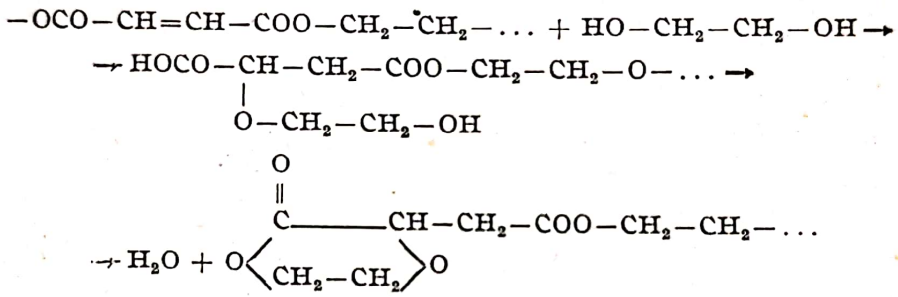
Într-o serie de lucrări este descrisă sinteza poliesterilor ce conțin în structura lor diferiți heteroatomi: F, S, Si, N etc, pe calea condensării acizilor dicarboxilici corespunzători cu diolii [2098—2100]. Astfel, polimeri cu sulf se obțin prin interacțiunea acidului tiodivalerianic cu etilen-glicol sau glicerină [2098]. Similar se prepară poliesteri pe bază de acid 3- și 4-nitroftalic sau derivați cu etilen glicol, glicerină, xilită, pentaeritritol etc. [2099]. Aceste experiențe au scos în evidență reactivitatea mult mai mare a acidului 4-nitroftalic comparativ cu a altor diacizi folosiți, probînd totodată că masa moleculară a poliesterilor crește în funcție de natura agentului acid în seria: diacid-anhidridă-cloranhidridă.

* *
*

Condiţiile în care se efectuează procesele de poliesterificare directă sînt destul de dure chiar şi pentru reactanţii cu o bună stabilitate termică. Inevitabil, paralel cu reacţia principală de sinteză au loc reacţii secundare de decarboxilare, deshidratare în cazul oxiacizilor, izomerizare [2124, 2125, 2133, 2156], ciclizare [1992, 2157—2159] sau reacţii de schimb [2160]

P. J. Flory [1804] arată că există deosebiri între constantele de viteză ale diferitelor tipuri de reacţii de policondensare. Dacă s-ar compara procesele de acidoliză, alcooliză şi esteroliză după viteza lor de propagare (V_p), s-ar ajunge la următoarea ordine descrescătoare: $V_{\text{acidoliză}} > V_{\text{alcooliză}} > V_{\text{esteroliză}}$ [2161]. Dar, pe măsură ce poliesterificarea progresează, creşte concentraţia legăturilor esterice şi odată cu aceasta probabilitatea desfăşurării reacţiilor de schimb care vor duce rapid la instalarea echilibrului [2149].

Sinteza esterilor pe bază de etilen glicol şi anhidridă maleică este însoţită de reacţii secundare de adiţie a glicolului la legătura dublă a acidului maleic, cu formare de esteri ai acidului oxietoxisuccinic [2162]. Asemenea procese au urmări defavorabile asupra calităţilor polimerului deoarece micşorează numărul dublelor legături determinînd o întărire timpurie a poliesterului prin reticulare:



(3—216)

V. V. Korşak şi colaboratorii [2162], A. I. Rode şi I. V. Juravleva [2163, 2164] consideră că în procesul de îmbătrînire termică a poliarilaţilor, pierderile gravimetrice din prima perioadă se datoresc unor procese asemănătoare celor de distrucţie care au loc în timpul policondensării precum şi unor acte elementare de structurare. Viteza cu care se micşorează gradul de policondensare $\overline{P}_n$ în procesul de scindare al lanţurilor macromoleculare poate fi descrisă de o ecuaţie de forma:

$$kt = \ln\left(1 - \frac{1}{\overline{P}_n^o}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{\overline{P}_n^t}\right) = \alpha, \qquad (3-217)$$

unde: α este gradul de distrucţie; k — constanta vitezei de scindare, $\overline{P}_n^o$, $\overline{P}_n^t$ reprezintă gradele de policondensare la timpul zero şi respectiv t.

Dacă în sistem au loc simultan reacţii de policondensare, hidroliză şi de scindare termică a legăturilor cu constantele respective de viteză k_1, k_2 şi k_3 se poate admite că valoarea $\overline{P}_n$ va fi determinată de relaţia [2162]:

$$\overline{P}_n = \frac{k_1}{k_2 \cdot k_3}. \qquad (3-218)$$

Scanned with OKEN Scanner

Avînd în vedere dependența de temperatură a constantelor de viteză se deduce următoarea corelație liniară între gradul de policondensare și inversul temperaturii:

$$\lg \bar{P}_n = \frac{(E_2 + E_3) - E_1}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A \qquad (3-219)$$

unde: E_1, E_2, E_3 — sînt energiile de activare ale reacțiilor menționate.

Succesul reacției de poliesterificare directă depinde în mare măsură de modul în care sînt selectate condițiile experienței — durata, temperatura sau catalizatorii — pentru a reduce la minim efectele degradative.

3.9.1.1.2. Obținerea poliesterilor prin reacții de schimb

Metoda cunoaște cîteva variante remarcîndu-se cele de alcooliză, acidoliză și esteroliză, ce pot fi reprezentate prin următoarele ecuații:

a) $$n\ HO-R-OH + n\ R''-OOC-R'-COOR'' \rightleftharpoons \ldots-[O-R-OOC-R'-CO]_n- + 2n\ R''-OH$$

b) $$n\ R''-COO-R-OOC-R'' + n\ HOOC-R'-COOH \rightleftharpoons \ldots-[O-R-OOC-R'-CO-]_n- + 2n\ R'-COOH$$

c) $$n\ R''-COO-R-OOC-R'' + n\ R'''-OOC-R'-COO-R''' \rightleftharpoons \ldots-[O-R-OOC-R'-CO-]_n- + 2n\ R''-COOR''' \qquad (3-220)$$

Fiecare din cele trei variante poate fi adaptată pentru obținerea poliesterilor plecînd de la derivații acizilor hidroxi carboxilici corespunzători.

Reacția de alcooliză, respectiv cea de glicoliză, este cea mai importantă din punct de vedere practic generînd produse filabile de tip poliesteric. Fără a trece în revistă toate datele din literatură referitoare la acest proces vom menționa cîteva trimiteri urmînd ca varianta glicolizei să fie dezvoltată pe exemplul sintezei PET.

Studiile asupra procesului de alcooliză, în particular transesterificarea esterilor metilici ai acizilor dicarboxilici cu glicoli la 185 °C în prezența a 5×10^{-4} moli acetat de plumb, au arătat că viteza reacției scade în următoarea ordine a acizilor: tereftalic > sebacic > ftalic > izoftalic. W. Griehl și G. Schnock [2165] stabilesc că la alcooliza DMT cu diferiți glicoli sau alcooli viteza reacției este practic aceeași. Procesul se supune unei legi de ordinul I, reclamînd o energie de activare de 9,5 kcal/mol.

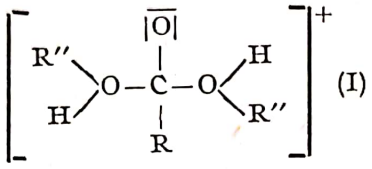
Majoritatea informațiilor asupra reacției de glicoliză provin din literatura de patente, cu menționarea diferitelor tehnici pentru realizarea compușilor macromoleculari poliesterici. Cînd componentul diolic este un bis-fenol sau un glicol cu volatilitate coborîtă, în sinteză se pleacă cu cantități echimoleculare de reactanți. În cazul diolilor micromoleculari sau cu vola-

tilitate ridicată procedeul reclamă un exces de glicol, iar reacția se desfășoară în două etape, potrivit schemei [2166—2169]:

$$2\ HO-R-OH + R''-OOC-R'-COOR'' \rightleftharpoons HO-R-OOC-R'-COO-R-OH + 2R''-OH$$

$$n\ HO-R-OOC-R'-COO-R-OH \rightleftharpoons \ldots-[O-R-OOC-R'-CO-]_n-\ldots + n\ HO-R-OH \quad (3-221)$$

G. Reinisch, H. Zimmermann și G. Rafler [2170] studiind comparativ policondensarea bis-(β-oxietil)sebacatului și bis-(β-oxietil)tereftalatului cu catalizatori acizi, ajung la concluzia că faza determinantă revine complexului activ (I). Chimismul reacției este analog și nu se modifică la ultilizarea în cataliză a ionilor



(I)

metalici. Cinetica policondensării bis-(β-oxietil)sebacatului precum și copolicondensarea acestuia cu cantități echimoleculare de bis-(β-oxietil)tereftalat în prezență de magneziu la 225°, 250° și 270°C, a arătat că în ambele cazuri reacția este de ordinul doi, cu energii de activare cuprinse între 7—10 kcal/mol.

În ultimul timp a fost realizată o gamă largă de poliesteri ce întrunesc proprietăți plastifiante sau adezive [2171], proprietăți de filare [2166—2169, 2172—2175], termorezistente [2176, 2177], oxido-reducătoare [2178] și altele [2179].

Remarcăm studiile lui N. Ogata și S. Okamoto [2180] asupra reacțiilor de transesterificare, în soluție sau în masă, a diferiților diesteri activi cu etilen glicolul și 1,4-butandiolul. Prin introducerea în sistem a esterilor acidului adipic — dimetil adipat (DMA), difenil adipat (DFA), ditiofenil adipat (DTA) și dipiridil adipat (DPA) — autorii de mai sus stabilesc că la temperatura de 130°C, DMA interacționează foarte slab cu etilen glicolul; diesterii activi intră în reacție chiar și la 30°C. După viteza de transesterificare se pot realiza următoarele serii ale reactivității diesterilor: DPA $>$ DTA $>$ DFA $\gg$ DMA, în soluția esterului dimetilic al etilen glicolului și DPA $>$ DFA $>$ DTA în soluție de N-metilpirolidonă. Constantele vitezelor de reacție și constantele de echilibru în cazul diesterilor activați sînt mai mari decît valorile corespunzătoare policondensării dimetiladipatului și dimetiltereftalatului (DMT) (tabela 245).

Mecanismul glicolizei stă la baza unor sinteze de poliesteri ce conțin în lanț heteroatomi de N, Si, P, S [2181—2191]. Acești polimeri și-au găsit diferite utilizări practice ca lianți, materiale ignifuge, plastifianți etc.

C. S. Marvel și J. H. Johnson [2152], M. H. Nosseir și colab. [2192] prepară poliesteri acetilenici folosind interschimbul esteric între dimetil-sau dietil-acetilendicarboxilați și etilen-, dietilen-, sau propilen-

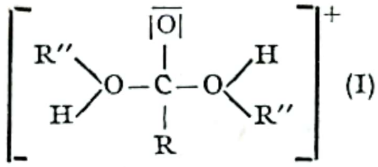
Scanned with OKEN Scanner

tilitate ridicată procedeul reclamă un exces de glicol, iar reacția se desfășoară în două etape, potrivit schemei [2166—2169]:

$$2\ HO-R-OH + R''-OOC-R'-COOR'' \rightleftharpoons HO-R-OOC-R'-COO-R-OH + 2R''-OH$$

$$n\ HO-R-OOC-R'-COO-R-OH \rightleftharpoons \ldots-[O-R-OOC-R'-CO-]_n-\ldots + n\ HO-R-OH \quad (3-221)$$

G. Reinisch, H. Zimmermann și G. Rafler [2170] studiind comparativ policondensarea bis-(β-oxietil)sebacatului și bis-(β-oxietil)tereftalatului cu catalizatori acizi, ajung la concluzia că faza determinantă revine complexului activ (I). Chimismul reacției este analog și nu se modifică la ultilizarea în cataliză a ionilor



(I)

metalici. Cinetica policondensării bis-(β-oxietil)sebacatului precum și copolicondensarea acestuia cu cantități echimoleculare de bis-(β-oxietil)tereftalat în prezență de magneziu la 225°, 250° și 270°C, a arătat că în ambele cazuri reacția este de ordinul doi, cu energii de activare cuprinse între 7—10 kcal/mol.

În ultimul timp a fost realizată o gamă largă de poliesteri ce întrunesc proprietăți plastifiante sau adezive [2171], proprietăți de filare [2166—2169, 2172—2175], termorezistente [2176, 2177], oxido-reducătoare [2178] și altele [2179].

Remarcăm studiile lui N. Ogata și S. Okamoto [2180] asupra reacțiilor de transesterificare, în soluție sau în masă, a diferiților diesteri activi cu etilen glicolul și 1,4-butandiolul. Prin introducerea în sistem a esterilor acidului adipic — dimetil adipat (DMA), difenil adipat (DFA), ditiofenil adipat (DTA) și dipiridil adipat (DPA) — autorii de mai sus stabilesc că la temperatura de 130°C, DMA interacționează foarte slab cu etilen glicolul; diesterii activi intră în reacție chiar și la 30°C. După viteza de transesterificare se pot realiza următoarele serii ale reactivității diesterilor: DPA > DTA > DFA ≫ DMA, în soluția esterului dimetilic al etilen glicolului și DPA > DFA > DTA în soluție de N-metilpirolidonă. Constantele vitezelor de reacție și constantele de echilibru în cazul diesterilor activați sînt mai mari decît valorile corespunzătoare policondensării dimetiladipatului și dimetiltereftalatului (DMT) (tabela 245).

Mecanismul glicolizei stă la baza unor sinteze de poliesteri ce conțin în lanț heteroatomi de N, Si, P, S [2181—2191]. Acești polimeri și-au găsit diferite utilizări practice ca lianți, materiale ignifuge, plastifianți etc.

C. S. Marvel și J. H. Johnson [2152], M. H. Nosseir și colab. [2192] prepară poliesteri acetilenici folosind interschimbul esteric între dimetil-sau dietil-acetilendicarboxilați și etilen-, dietilen-, sau propilen-

Tabela 245

Constantele de viteză şi de echilibru în reacţia de transesterificare a diesterilor cu etilenglicolul [2180]

Diesterul*	Temperatura, °C	k, l/mol · min	K	Energia de activare, ΔE, kcal/mol
DMA	235	$5{,}53 \cdot 10^{-3}$	1,45	—
DMT	140	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	0,24	—
DMT	175	$4{,}24 \cdot 10^{-3}$	0,31	—
DMT	180	—	0,32	11—14
DMT	195	—	0,34	11—14
DPA	80	$0{,}83 \cdot 10^{-2}$	17	
DPA	100	$1{,}81 \cdot 10^{-2}$	16	9,2
DPA	130	$3{,}92 \cdot 10^{-2}$	16	
DTA	80	$0{,}44 \cdot 10^{-2}$	10	
DTA	100	$0{,}96 \cdot 10^{-2}$	9	11,1
DTA	130	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	9	
DFA	80	$0{,}12 \cdot 10^{-2}$	6	
DFA	100	$0{,}23 \cdot 10^{-2}$	6	11,9
DFA	130	$0{,}80 \cdot 10^{-2}$	5	

* Diester—0,5 moli; etilenglicol—1,0 mol/l; catalizator K_2CO_3—1 %, gravimetric.

glicoli. La temperaturi sau durate de reacţie mari ei constată formarea unor polimeri insolubili, probabil cu sisteme conjugate de tipul $-C \equiv C-C=O$ [2155]. Totodată se remarcă inactivitatea legăturii triple în reacţia de copolimerizare a esterilor acetilenici cu stirenul sau alţi monomeri vinilici [2192].

O atenţie deosebită se acordă alegerii catalizatorilor optimi pentru reacţia de interschimb între diesterii acizilor dicarboxilici şi glicoli. Substanţele folosite în acest scop sînt de regulă carbonaţii, hidrurile sau alcoxizii de sodiu, litiu, zinc, calciu, magneziu, aluminiu, halogenuri organomagneziene, alcoxizi complecşi etc [2113, 2087, 2193—2196] (tabela 246)

Reacţia de poliesterificare prin acidoliză s-a dovedit eficientă în sinteza poliarilaţilor acizilor dicarboxilici alifatici sau cu cicluri în catenă [1920, 2004, 2197—2199]. Procesul decurge prin încălzirea unui diester (obişnuit diacetat) al unui bis-fenol sau dihidrofenol cu un diacid în prezenţă de catalizator de tipul: acid *p*-toluensulfonic, oxid de antimoniu, magneziu metalic, acetat de sodiu sau zinc.

După acest procedeu R. Gilkey şi J. R. Goldwell [2197] sintetizează poliesteri plecînd de la acid *m*- şi *p*-acetoxibenzoic în atmosferă de azot la 220 °C. De asemenea, prin încălzirea acidului 5-iodacetilsalicilic timp de 30 minute pînă la o oră la 210 °C în atmosferă de azot, are loc policondensarea cu eliberare de acid acetic şi formarea produsului de structura [2198]:

$$CH_3CO-[-O-C_6H_3-ICO-]_n-OH$$

Scanned with OKEN Scanner

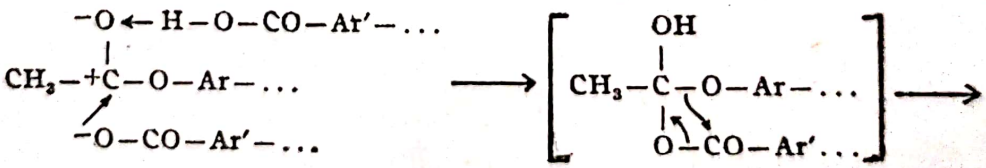
Tabela 246

Catalizatori pentru reacţia de poliesterificare [2087]

1	Litiu, sodiu, potasiu, calciu, beriliu, magneziu, zinc, cadmiu, stronţiu, aluminiu, plumb, crom, molibden, mangan, fier, cobalt, germaniu, nichel, cupru, argint, mercur, staniu, platină, bor, antimoniu, bismut, paladiu şi ceriu ca metal, oxid hidrură, formiat, acetat, alcoolat sau glicolat.
2	Boraţi şi perboraţi de zinc şi plumb.
3	Succinaţi, butiraţi, adipaţi etc. sau enolaţi ai unei dicetone de zinc, mangan, cobalt, magneziu şi calciu.
4	Cloruri şi bromuri de calciu, zinc, aluminiu şi stronţiu.
5	Titanat şi bioxid de titan.
6	Clorură de neodiniu.
7	Săruri duble de antimoniu, ca tartrat de antimonil potasiu şi săruri ale acizilor antimonici cum este piroantimoniatul de potasiu.
8	Dietilsulfat.
9	Ditiocarbamaţi de litiu, zinc, mangan.
10	Naftenat de cobalt.
11	Tetraclorură sau tetrafluorură de titan.
12	Alchil-*orto*-titanat.
13	Complex eteric de tetraclorură de titan.
14	Săruri cuaternare de amoniu ce conţin un radical hexa-alcoxi, titan; titan-tetra-alcoxizi; compuşi ai metalelor alcaline sau alcalino-teroase cu aluminiu, zirconiu, sau alcoxizi titanici.
15	Amine terţiare.
16	Silicaţi organici.
17	Magneziu metalic cu iod liber.
18	Săruri cuaternare de amoniu, sulfoniu, fosfoniu, săruri şi hidroxizi oxonici.
19	Malonaţi, adipaţi, benzoaţi de calciu, stronţiu sau bariu.
20	Săruri de plumb, zinc cadmiu sau mangan ale monoalchilesterului acidului fenilendicarboxilic.
21	Complecşi antimonil catehinici cu un amino-alcool sau o amină şi un alcool.
22	Trioxid, tetrahalogenură, nitrat, sulfat, acetat de uraniu etc.

A. Conix [1920, 2004] pleacă de la acetaţii bis-fenolilor şi diferiţi acizi dicarboxilici în prezenţă de magneziu metalic sau acid *p*-toluensulfonic cu rol de catalizatori.

După D. F. Loncrini [2200] mecanismul reacţiei de acidoliză presupune legarea iniţială prin punte de hidrogen a esterului fenolic cu grupa carboxil, ceea ce accentuează caracterul electrofil al oxigenului din carbonilul esteric. Această configuraţie avantajează atacul anionului carboxilat şi, intermediar, se formează o stare de tranziţie în care se petrece schimbul rezultînd acidul acetic volatil şi legătura esterică:



$$\longrightarrow CH_3-COOH + \ldots-Ar'-COO-Ar-\ldots \qquad (3-222)$$

Indicaţii asupra sintezei poliesterilor prin mecanismul esterolizei sînt relativ puţine. De remarcat totuşi datele consemnate de W. R. Burton

şi D. S. Davies [2201] privind prepararea polimetilen tereftalaţilor prin acest procedeu, plecînd de la esteri micşti de forma generală:

$$R-COO-(-CH_2)_n-OCO-Ar-COO-(CH_2)_n-OCO-R'$$

unde: $n = 2 - 10$, R şi R' — radical alchil sau aril, iar Ar-ciclu benzenic p-substituit.

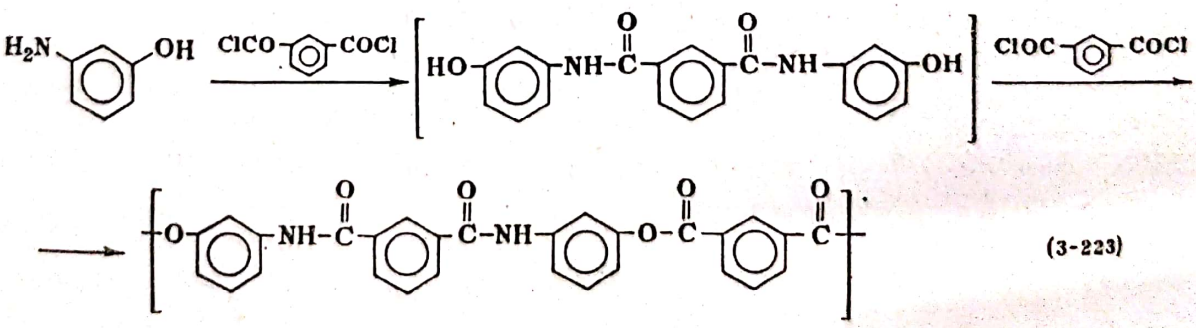
3.9.1.1.3. Obţinerea poliesterilor din dicloranhidride şi dioli

Policondensarea dicloranhidridelor cu diolii, realizată prin una din metodele menţionate — în soluţie sau la interfază — şi-a găsit în ultimul timp o largă utilizare pentru sinteza nu numai a poliesterilor dar şi a altor compuşi macromoleculari.

Funcţie de reactivitatea substanţelor de plecare, policondensarea în soluţie poate fi condusă la temperaturi ce variază între 25—300°C, alegîndu-se după caz solventul adecvat [2202, 2203]. Condiţiile tehnologice optime sînt proprii fiecărui caz în parte, dar o serie de caracteristici generale trebuie luate în consideraţie spre a putea ajunge la polimeri cu masă moleculară ridicată. Astfel solventul, gazul inert, reactanţii trebuie să fie perfect uscaţi [1908—1911]. În cazul policondensării la interfază se recomandă solvenţii nemiscibili cu apa care să dizolve sau cel puţin să umfle poliesterul sintetizat [1908—1911, 1917, 2014—2017]. Temperaturile coborîte micşorează considerabil riscul hidrolizei cloranhidridelor. Posibilitatea unor reacţii secundare ce pot fi induse la temperaturi ridicate de către acidul clorhidric face ca policondensarea dicloranhidridelor cu diolii să nu fie realizabilă cu glicoli micromoleculari, dar foarte eficientă în cazul celor de masă moleculară mare.

Procedeul este larg răspîndit pentru sinteza poliarilaţilor pe bază de bis-fenoli (care conţin centri de reacţie ce ar interfera în cazurile obişnuite de policondensare la temperatură ridicată) [1789, 1954, 1956, 2204—2208], pe bază de naftaline dioli [2209], sinteza polimerilor coloraţi [2210], a poliesterilor optic activi [2211], a polifosfaţilor [2212] etc.

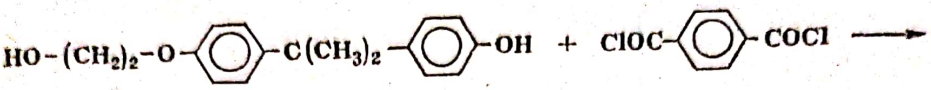
J. Preston [2213] şi I. Panajotov [2214] utilizează cu succes metoda pentru obţinerea amido-esterilor cu structură ordonată plecînd de la aminofenoli, conform schemei:

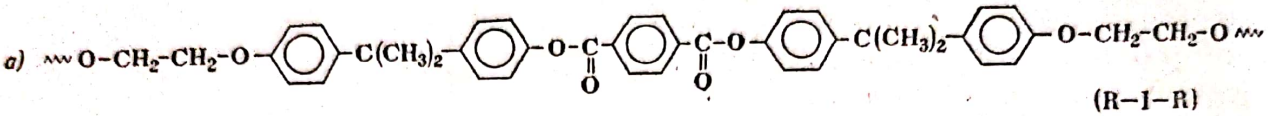


(3-223)

P. W. Morgan, [1908, 2015] motivează ordonarea structurală întîlnită la astfel de polimeri, prin diferenţa de reactivitate dintre grupările hidroxil şi aminice.

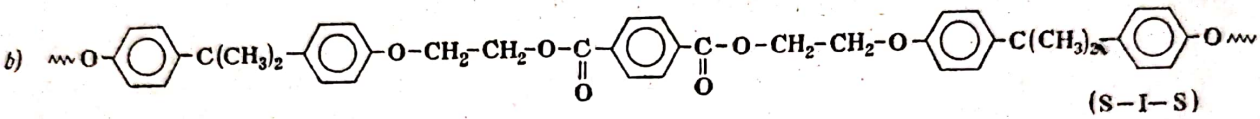
Plecînd de la reactanți cu dispunere asimetrică a grupelor funcționale V. V. Korșak și colaboratorii [2208] obțin poliesteri ce conțin în structura lor atît homotriade (R—I—R sau S—I—S) corespunzătoare legării „cap-cap" sau coadă-coadă", cît și heterotriade (R—I—S) ce corespund unei înlănțuiri „cap-coadă":



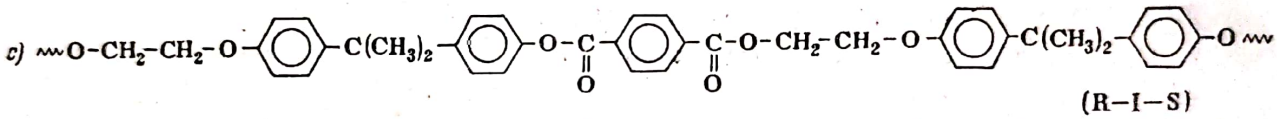


(R—I—R)

(3-224)

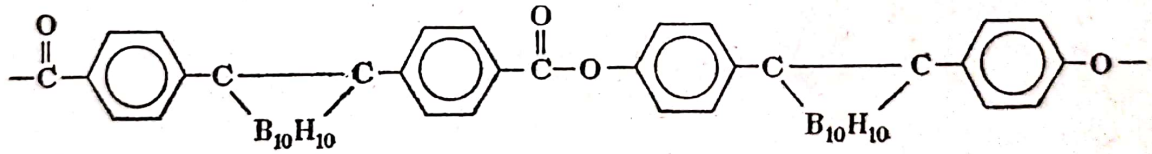


(S—I—S)



(R—I—S)

Prezintă interes de asemenea, poliarilații cu cicluri carboranice în catenă, capabili, să formeze structuri cu un înalt grad de cristalinitate și termostabilitate [2213—2215]. V. V. Korșak și colaboratorii săi [2216] obțin poliesteri de tipul:



plecînd de la 1,2-bis-(4-oxifenil)carboran și clorura acidului 1,2-bis-(4-carboxifenil)carboranic, a cărui cristalinitate poate fi modificată prin încălzire. Astfel, utilizînd un eșantion cu grad de cristalinitate 55%, la încălzirea în aer timp de 30 minute la 230, 290 și 330°C, acesta scade corespunzător la 26, 22, și 16%. Este interesant că pentru astfel de structuri moleculare, polimerii amorfi posedă o stabilitate termică mai mare.

3.9.1.1.4. Alte reacții de formare a poliesterilor

Alături de metodele deja amintite, există un număr foarte mare de reacții ce revendică posibilitatea formării poliesterilor macromoleculari, multe din ele prezintă însă, numai interes teoretic.

A fost preconizată obţinerea poliesterilor şi a oligomerilor din dinitrilii acizilor dicarboxilici şi glicoli [2217, 2218]. În principal procedeul presupune sinteza polimerului prin intermediul imino-ester-hidroclorurii care prin hidroliză conduce la poliester

$$R-CN + HCl \rightleftharpoons R-CN \cdot HCl \rightleftharpoons [R-C \equiv \overset{+}{N}H \Leftrightarrow R^{+}C=NH]Cl^{-} \rightleftharpoons$$

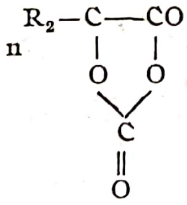
$$\xrightleftharpoons{R'OH} [R(R'OH\ldots)C=NH^{+}]Cl^{-} \rightarrow [R(R'O)C=NH_2]^{+}Cl^{-} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow R-\underset{\underset{OR'}{\diagdown}}{C}=O + NH_4Cl \qquad (3-225)$$

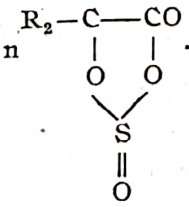
În reacţii s-au folosit glicolii: etilenglicol, tetrametilenglicol, dietilenglicol, *p*-xililenglicol, iar ca dinitrili substanţe cu structura generală: NC—R—CN,

unde $R=(CH_2)_n$ cu $n=7,8$ şi — H_2C— —CH_2 —

O serie de metode propun interacţiunea anhidridelor acide cu glicolii [2219], sau descompunerea termică a anhidrocarbonaţilor şi anhidrosulfiţilor [2220, 2221]. În ultimul caz se pleacă de la intermediari prealabil preparaţi prin acţiunea fosgenului sau a clorurii de tionil asupra hidroxiacizilor sau a sărurilor acestora. Reacţia se desfăşoară în soluţie de benzen, clorbenzen sau dioxan şi este indusă de mici cantităţi de apă sau alcooli:

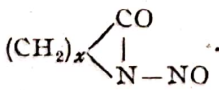


$$n\ R_2-C(O)-CO(O) \rightarrow n\ CO_2 + \ldots [-O-CR_2-CO]_n - \ldots \qquad (3-226)$$



$$n\ R_2-C(O)-CO(O) \rightarrow n\ SO_2 + \ldots [-O-CR_2-CO]_n - \ldots \qquad (3-227)$$

Descompunerea termică a terţ-butil-peroxibutiratului la 85° dă un amestec complex de produse printre care s-a identificat unul solid ce corespunde poli(oxidimetilacetilului) [2222]. M. R. Porter [2223] revendică sinteza de poliesteri de masă moleculară joasă din lactame prin intermediul unor derivaţi nitrozo. Reacţia decurge probabil după următorul mecanism:



$$(CH_2)_x\langle{}^{CO}_{N-NO} \rightarrow (CH_2)_x\langle{}^{CO}_{N}\rangle N \rightarrow {}^{+}N_2-(CH_2)_x-COO^{-} \rightarrow$$

$$\rightarrow N_2 + {}^{+}CH_2-(CH_2)_{x-1}-COO^{-} \rightarrow \ldots -[(CH_2)_x-COO]_n - \ldots \qquad (3-228)$$

Poliadiţia este foarte răspîndită în sinteza poliesterilor din anhidride şi epoxizi [2224—2227]. Studiile cinetice asupra interacţiunii anhidridei

ftalice cu epoxizi sau carbonaţi ciclici, au arătat că reacţia poate fi sensibil accelerată dacă se utilizează drept catalizatori amine şi săruri ale metalelor alcaline (de ex.: ftalat de sodiu). În general procesul respectă ordinul zero necesitînd o energie de activare de 16—17,3 kcal/mol la interacţiunea anhidridei ftalice cu fenoxipropenoxidul sau cu etilcarbonat în prezenţa ftalatului de sodiu [2224]. S-a constatat de asemenea că, 1,2-epoxizii sînt mult mai reactivi decît 1,3-epoxizii

Un însemnat loc în sinteza poliesterilor îl ocupă polimerizarea ciclurilor lactonice cu mai mult de patru termeni sau a esterilor ciclici [2228—2234]. Studii cinetice au probat că tendinţa de polimerizare a lactonelor este afectată în bună măsură de tipul reacţiei. Astfel, iniţierea cationică cu acetil perclorat aşază monomerii în următoarea serie de reactivitate: δ-valerolactonă > ε-caprolactonă > β-propiolactonă, în timp ce iniţierea anionică cu naftalen sodiu: ε-caprolactonă > δ-valerolactonă > β-propiolactonă [2228]. Y. Iamashita şi colaboratorii corelează reactivitatea lactonelor în polimerizarea cationică cu bazicitatea lor [2235]. Valorile pk_b ale lactonelor studiate se modifică în următoarea ordine: δ-valerolactonă < ε-caprolactonă < γ-butirolactonă < β-propiolactonă ceea ce este în contradicţie cu stabilitatea anormală a ciclurilor de cinci termeni în procesul polimerizării.

De menţionat că această metodă a polimerizării ciclurilor prezintă o serie de avantaje faţă de policondensare, deoarece se pot realiza poliesteri din monomeri ce conţin centri de reacţie secundari (grupe vinilice, epoxi), care ar fi fost afectate în condiţiile policondensării obişnuite; dispare faza eliminării produsului micromolecular; în fine, se pot obţine poliesteri cu grupe finale controlabile.

De dată relativ recentă este calea preconizată de către G. Natta şi colaboratorii [2236, 2237]. V. A. Karghin şi colaboratorii [2238] şi alţii [2239] privind sinteza poliesterilor prin polimerizarea cetonelor şi ceteneler în prezenţa combinaţiilor metaloorganice sau a $AlBr_3$, $AlEt_3$ etc, cînd se obţin structuri macromoleculare de tipul:

$$-[C(R_3)(R_4)C(=O)OC(R_1)(R_2)]-_n$$

3.9.1.2. Mecanismul şi cinetica reacţiilor de poliesterificare

În accepţiunea generală poliesterificarea reprezintă o reacţie de adiţie a unui agent nucleofil la gruparea carbonil dintr-o funcţie acidă, cu formarea unei legături la atomul de carbon considerat încărcat pozitiv datorită polarizării legăturii duble C=O [1780]:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-X + Y: \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underbrace{\left[R-\overset{\overset{O:}{|}}{\underset{\underset{X}{|}}{C}}-Y\right]}_{I} \xrightarrow{k_2} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Y + X: \qquad (3-229)$$

Cum X, în afara grupării OH poate fi OR', NH_2, NHR', OCOR', Cl; Y poate fi R'—O^-, R'—OH, R'—NH_2 sau R'—COO^-, iar R sau R' repre-

Scanned with OKEN Scanner

zintă un radical alchilic sau arilic, obţinem imaginea mai multor procese de adiţie-eliminare, similare reacţiei de esterificare, care urmăresc acelaşi mecanism alături de diferite posibilităţi de sinteză ale poliesterilor. În schema (3—229) perechea de electroni de la legătura dublă C=O este localizată la atomul de oxigen. Se pare că structura prezentată are o existenţă finită, încît trebuie considerată ca un intermediar şi nu o stare de tranziţie. Intermediarul (I) poate fi componentul de bază pentru trei reacţii rapide:

— reacţia reversibilă (k_{-1}) de eliminare a agentului nucleofil Y cu refacerea compusului iniţial R—COX;

— eliminarea (k_2) substituentului X pentru a forma produsul RCOY;

— adiţia unui proton pentru a da un *orto*-ester de tipul R—C(OH)XY

— reacţie mai puţin probabilă.

În prezenţa unui catalizator de natură acidă sau de tip Lewis, mecanismul se complică prin apariţia unei reacţii de echilibru datorată coordinării catalizatorului la oxigenul din gruparea carbonil.

Tang şi Yao [1839] pe baza unui amănunţit studiu cinetic propun următorul mecanism pentru reacţia de esterificare dintre un monoacid şi un monoalcool, catalizată de ioni de hidrogen:

$$R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+ \qquad (3-230)$$

$$H^+ + R-COOH \rightleftharpoons R-COOH_2^+ \qquad (3-231)$$

$$H^+ + R'-OH \rightleftharpoons R'-OH_2^+ \qquad (3-231a)$$

$$R-COOH_2^+ + R-COOH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C^+}} + R-COOH \qquad (3-232)$$

$$R'-OH_2^+ + R-COOH \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C^+}} + R'-OH \qquad (3-232a)$$

$$R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C^+}} + R'-OH \xrightarrow[\text{Lentă}]{k_2} R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-\overset{+}{O}R' \xrightarrow{k_3} R-COOR' + H_2O + H^+ \qquad (3-233)$$

Ecuaţiile cinetice corespunzătoare acestui mecanism sînt:

$$[R-COOH_2^+] = K_a[H^+][RCOOH], \qquad (3-234)$$

$$[R'-OH_2^+] = K_b[H^+][R'-OH], \qquad (3-234a)$$

$$\frac{d}{dt}\left[R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C^+}}\right] = k_1[RCOOH_2^+][R-COOH], \qquad (3-235)$$

$$k_1'[ROH_2^+][R-COOH] - \{k_{-1}[RCOOH] + k'_{-1}[R'-OH] + k_2[R'OH]\}\left[R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}{}^{+}(OH)\right] = 0, \quad (3-236)$$

$$\frac{d}{dt}\left[R-\underset{HO}{\overset{OH}{C}}-O^+-\underset{H}{R'}\right] = k_2\left[R-\overset{OH}{C}{}^{+}(OH)\right][R'OH] - k_3\left[R-\underset{HO}{\overset{OH}{C}}-O^+-\underset{H}{R'}\right] = 0. \quad (3-237)$$

$$\frac{d[RCOOR']}{dt} = k_3\left[R-\underset{HO}{\overset{OH}{C}}-\overset{+}{O}R'\right]. \quad (3-238)$$

Din aceste relații se obține:

$$\frac{d[RCOOR']}{dt} = k[H^+][R-COOH][R'-OH]\frac{1 + k''\dfrac{[R'OH]}{[RCOOH]}}{1 + k'\dfrac{[R'OH]}{[RCOOH]}}, \quad (3-239)$$

unde:

$$k = \frac{K_a k_1 k_2}{k_{-1}}; \quad k' = \frac{k_2 + k'_{-1}}{k_{-1}}; \quad k'' = \frac{K_b k_1'}{K_a \cdot k_1},$$

K_a și K_b fiind constantele de echilibru pentru acid și respectiv alcool.

Ecuațiile cinetice pentru reacția de poliesterificare dintre acizii bibazici și glicoli se pot trata într-un mod cu totul asemănător obținîndu-se la sfîrșit relația:

$$\frac{dC}{dt} = -K[H^+]C\left[\frac{1-r}{r}C_0 + C\right]\frac{C}{C - k'\left[\dfrac{1-r}{r}C_0 - C\right]}, \quad (3-240)$$

unde $C_0 = [COOH]$; $r = [COOH]/[OH]$ la $t = 0$; $C = [COOH]$ la $t = t$.

În absența adaosurilor acide protonii se obțin prin ionizarea grupărilor carboxil astfel că, $[H^+] = K_e^{1/2} \cdot C^{1/2}$, unde K_e este constanta de ionizare. Ecuația cinetică globală a reacției de poliesterificare devine:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{5/2} \cdot C^{5/2} \cdot \frac{\left[\dfrac{1-r}{r}C_0 + C\right]}{C + k'\left[\dfrac{1-r}{r}C_0 + C\right]}; \quad k_{5/2} = k \cdot K_e^{1/2}; \quad (3-241)$$

iar pentru cazul particular $r = 1$, după integrare se obține:

$$\frac{1}{C^{3/2}} - \frac{1}{C_0^{3/2}} = \frac{3}{2}\frac{k_{5/2}}{1 + k'}t, \quad (3-242)$$

Scanned with OKEN Scanner

ceea ce probează că interacţiunea glicolului cu diacidul respectă ordinul 2,5. O valoare identică a ordinului de reacţie este semnalată şi de către I. Vancsó-Szmercsányi [2240] în cazul policondensării acizilor succinic, adipic şi sebacic cu diferiţi dioli.

Tang şi Yao [1839] reexaminează rezultatele obţinute de mai mulţi autori în poliesterificarea glicolilor cu diacizii, găsind că toate se conformează ordinului de reacţie 2,5 (fig. 222) pentru conversii cuprinse între 0—93%. (Se ajunge la o astfel de concluzie prin analiza integrală a esterificării.)

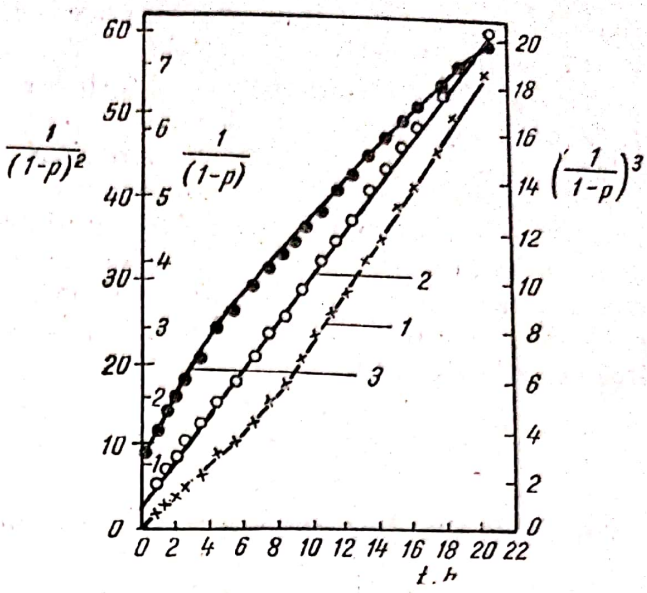


Fig. 222. Reacţia între cantităţi echimoleculare de acid adipic şi etilen glicol la 150°C [1839];
1 — reacţie de ordinul trei; *2* — reacţie de ordinul 2,5; *3* — reacţie de ordinul 2.

Se pare totuşi, că rezultatele neconcordante ale diferitelor studii provin din faptul că nu se face o distincţie netă între intervalul de timp în care reprezentarea pentru cinetica de un anumit ordin este liniară şi cît s-a „consumat" din reacţie în acest interval [1850]. Este ştiut, că multe reacţii de acest fel se desfăşoară într-un timp relativ scurt.

Ecuaţia cinetică clasică a lui Flory [2] este considerată

$$dC/dt = -k[C_A][C_B][H^+]$$

valabilă pînă la o conversie de 92%, atîta timp cît viscozitatea este suficient de mică spre a permite eliminarea apei din sistem pe măsură ce se formează. Utilizarea acestei relaţii cinetice pentru reacţii ireversibile presupune că în perioada realizării a 92% conversie, viteza procesului de hidroliză este practic zero comparativ cu poliesterificarea însăşi. Ulterior au fost formulate corecţii la relaţia lui Flory, după opiniile că poliesterificarea este de ordinul doi în fazele sale de început şi poate fi de ordinul trei în partea sa finală [1841].

E. Szabo-Réthy [1847] arată că erorile datorate neglijării apei de condensare pot fi de 15—20% pentru reacţiile de ordinul II, de 25—35% la cele de ordinul III, în strînsă dependenţă cu creşterea gradului de policondensare. În consecinţă au apărut procedee interesante de conducere a reacţiei de policondensare [2241, 2242] care permit îmbunătăţirea condiţiilor de eliminare a apei, sau a tehnicii de studiu cinetic al acestor procese [2243].

În datele prezentate asupra cineticii reacţiilor de esterificare s-a plecat de la ideea că reactivitatea grupelor funcţionale nu depinde de dimensiunile radicalului la care sînt ataşate. Cu toate acestea literatura revendică

Scanned with OKEN Scanner

reacţii în care dimensiunea şi complexitatea moleculelor reactanţilor influenţează asupra reactivităţii [1823, 1825, 1826, 2240].

Studiind policondensarea diferiţilor dioli cu diacizii sau anhidridele I. Vancsó-Szmercsányi şi colaboratorii [1865, 2240, 2244, 2245] observă o variaţie a vitezelor de reacţie (tabela 247) ce poate rezulta datorită modificării constantelor de disociere ale acizilor dicarboxilici. Procesul, probabil, priveşte schimbarea raportului între vitezele reacţiei directe (poliesterificarea) şi a celei inverse (hidroliza), influenţate în egală măsură de aciditatea diacizilor [1865]. Evident, cinetica sa este determinată de constanta de echilibru, dependentă şi ea de stabilitatea hidrolitică a poliesterului.

Tabela 247

Constantele vitezei de policondensare $k_{s/_2} \cdot 10^4$ în $(\text{eqv} \cdot \text{COOH}/1\,000\,\text{g})^{\frac{3}{2}} \cdot \text{min}^{-1}$ [2240].

Acidul dicarboxilic	Etilen glicol	1,4-Butilen glicol	1,6-Hexametilen glicol	Dietilen glicol	Trietilen glicol
Succinic	10,50	26,50	32,20	14,50	16,90
Adipic	7,50	17,40	22,00	12,30	—
Sebacic	7,30	19,20	24,60	—	12,20

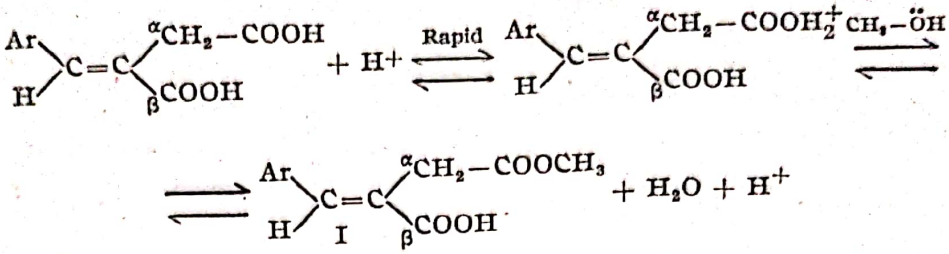
După multiple investigaţii se remarcă în esenţă două efecte: atît viteza reacţiei directe cît şi a procesului invers scad într-o oarecare măsură odată cu creşterea lungimii catenei acidului. Reacţia de poliesterificare este afectată în acest caz de diminuarea concentraţiei protonilor datorată micşorării constantei de disociere (pK_a) a grupării —COOH, în timp ce lungimea catenei diolului influenţează semnificativ asupra reacţiei inverse, respectiv asupra susceptibilităţii la hidroliză a poliesterilor. Produsele ce înglobează glicoli cu catenă scurtă sau cu heteroatomi în moleculă au o rezistenţă mai mică la hidroliză. Global, viteza procesului de esterificare creşte cu dimensiunile glicolului.

În sfîrşit, recent, mecanismul poliesterificării acizilor bibazici cu glicolii a format obiectul unui amplu studiu efectuat de F. G. Badar şi alţii [2119] pe exemplul policondensării acizilor γ-fenil, γ-*p*-metoxifenil şi γ-*p*-clorofenilitaconici cu etilenglicolul în prezenţa acidului *p*-toluensulfonic drept catalizator.

Acizii γ-aril itaconici conţin două unităţi carboxil, una din ele ataşată la grupa metilenică, iar cea de a doua la C=C, ceea ce le diferenţiază din punct de vedere al reactivităţii. Esterificarea simplă a acestor acizi cu metanol în prezenţă de H_2SO_4 conduce la formarea α-semiesterului (I); aceasta probează că gruparea carboxil neconjugată cu nucleul ben-

Scanned with OKEN Scanner

zenic reacţionează mult mai rapid iar viteza de esterificare a grupării a doua va fi determinantă în proces.



(3—244)

În mod cu totul similar va reacţiona şi glicolul.

Datele experimentale obţinute de autorii citaţi mai sus probează o interacţiune bimoleculară între acizi şi dioli şi pun în evidenţă influenţa exercitată de natura substituentului la nucleul benzenic asupra grupării β-carboxil. În reacţia de poliesterificare catalizată substituentul electrono-acceptor (clor) scade sensibil viteza de esterificare (tabela 248). Compararea procesului catalitic cu cel necatalitic arată că, în primul caz, viteza de poliesterificare depăşeşte mult pe cea de interacţiune înregistrată în reacţia autocatalitică (v. tab. 248) în ciuda faptului că energia de activare nu diferă prea mult.

Tabela 248

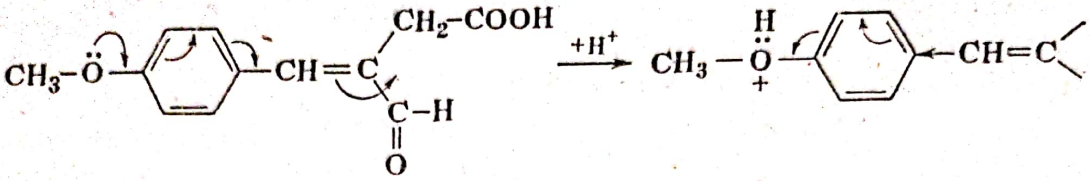
Constantele de viteză şi energiile de activare în reacţia de poliesterificare a acizilor arilitaconici cu EG [2119]

Acidul	$k_2 \times 10^4$, 1/eq-min			ΔE, kcal/mol
	140°C	160°C	180°C	
Proces autocatalitic				
γ-Fenil itaconic	1,606	4,136	12,048	18,8
γ-*p*-Metoxifenilitaconic.	1,216	2,834	7,649	17,2
γ-*p*-Clorfenilitaconic.	2,008	4,460	10,030	15,2
Proces catalizat				
γ-Fenil itaconic	4,015	7,445	12,048	11,5
γ-*p*-Metoxifenilitaconic.	4,015	8,036	16,867	13,7
γ-*p*-Clorfenilitaconic.	3,476	6,024	10,030	10,0

Valorile constantelor de viteză în reacţia autocatalitică de policondensare a acidului γ-*p*-clorfenilitaconic cu etilen glicolul la 140 şi 160°C, sînt aproape duble comparativ cu cele ale acidului γ-*p*-metoxifenilitaconic. Explicaţia rezidă în efectul polar exercitat de atomul de clor, care facilitează atacul oxigenului glicolic la carbonul din gruparea carboxilică, precum şi în creşterea gradului de ionizare a acidului, consecinţă a atracţiei electronice exercitate de clor.

Pentru poliesterificarea catalizată a acidului γ-*p*-metoxifenilitaconic, F. Baddar şi colaboratorii [2119] găsesc o viteză de reacţie

surprinzător mai mare, cauza fiind atribuită protonării grupei metoxi care dă astfel o sare oxoniu. Sarcina pozitivă de la atomul de oxigen anulează efectul „+R" al grupei metoxi și mărește însemnat efectul ei „—I":



(3-245)

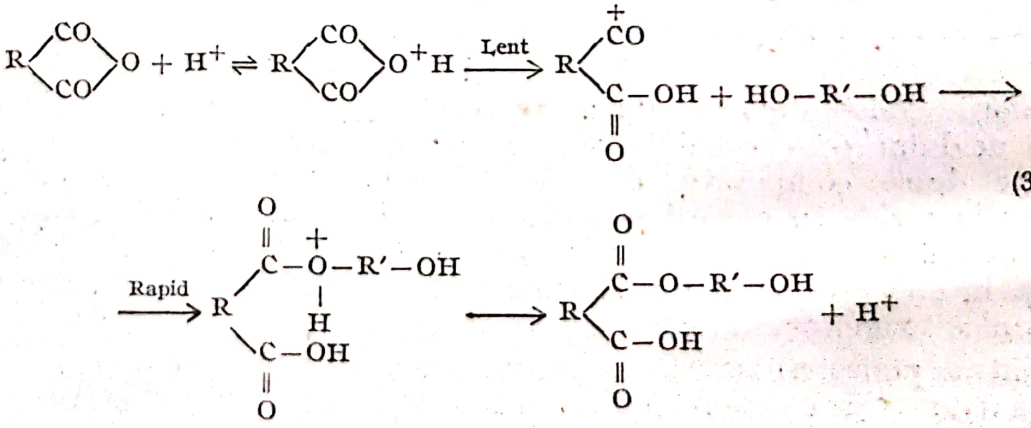
Investigațiile efectuate asupra poliesterificării catalitice sau necatalitice a anhidridelor acizilor γ-arilitaconici cu etilenglicolul au probat viteze de reacție mult mai mici decît în cazul acizilor liberi corespunzători (tabela 249), exceptînd temperaturile de la 180 și 200°C, la care s-au găsit valori neașteptat de mari [2120]. Cauza trebuie căutată în diferența de concentrații a ionilor de hidrogen în sistemele comparate.

Tabela 249

Constantele de viteză, energiile și entropiile de activare pentru reacția de poliesterificare a anhidridelor acizilor γ-arilitaconici cu etilenglicolul [2120]

Anhidrida	$k_2 \times 10^4$			ΔE, kcal/mol	ΔS, kcal/mol
	160°C	180°C	200°C		
Reacție autocatalitică					
γ-Fenilitaconic	1,713	5,611	15,66	23	—26,12
γ-*p*-Metoxifenilitaconic.	1,262	2,400	3,95	12	—51,53
γ-*p*-Clorfenilitaconic.	1,782	6,858	23,70	26	—17,42
Reacție catalizată					
γ-Fenilitaconic	2,092	6,996	16,085	21,35	—28,76
γ-*p*-Metoxifenilitaconic.	1,574	3,740	5,345	14,14	—45,96
γ-*p*-Clorfenilitaconic.	3,754	17,283	53,950	29,79	—10,49

Mecanismul poliesterificării anhidridelor cu glicolii este, ca și în cazul acizilor dicarboxilici, catalizat de protonii de hidrogen [2120, 2246].



(3—246)

La policondensarea anhidridei ftalice cu DEG, pentru concentraţii iniţiale date de catalizator şi anhidridă, M. I. Vinnik şi colaboratorii [2246] stabilesc o dependenţă între modificarea constantei vitezei de esterificare şi cantitatea de DEG cu care se pleacă în experiment. Se admite, că la concentraţii mari ale DEG se modifică activitatea catalitică a mediului şi acest fapt este ilustrat de relaţiile: (3—247) şi 3—248)

$$V = k\frac{a^*}{f^*} = k \cdot C_{anh} \cdot C_{compl}\frac{f_{anh} \cdot f_{H^+}}{f^*}, \qquad (3-247)$$

unde: V este viteza reacţiei dintre anhidridă şi DEG; a^* — activitatea complexului activ; f_{anh}, f_{H^+}, f^* — coeficienţii de activitate pentru anhidridă, protoni şi complexul de tranziţie.

$$\frac{V}{C_{anh} \cdot C_{compl}} = k_2 = k\frac{f_{anh} \cdot f_{H^+}}{f^*}. \qquad (3-248)$$

Pentru soluţii diluate de electrolit raportul f_{H^+}/f^* nu trebuie să depindă de concentraţia DEG din sistem. În aceste condiţii constanta k_2 — la adăugarea unor mari cantităţi de DEG — va fi afectată de modificarea coeficientului de activitate al anhidridei (tabela 250):

$$k_2 = k' f_{anh}; \quad k' = k \cdot f_{H^+}/f^*. \qquad (3-249)$$

Tabela 250

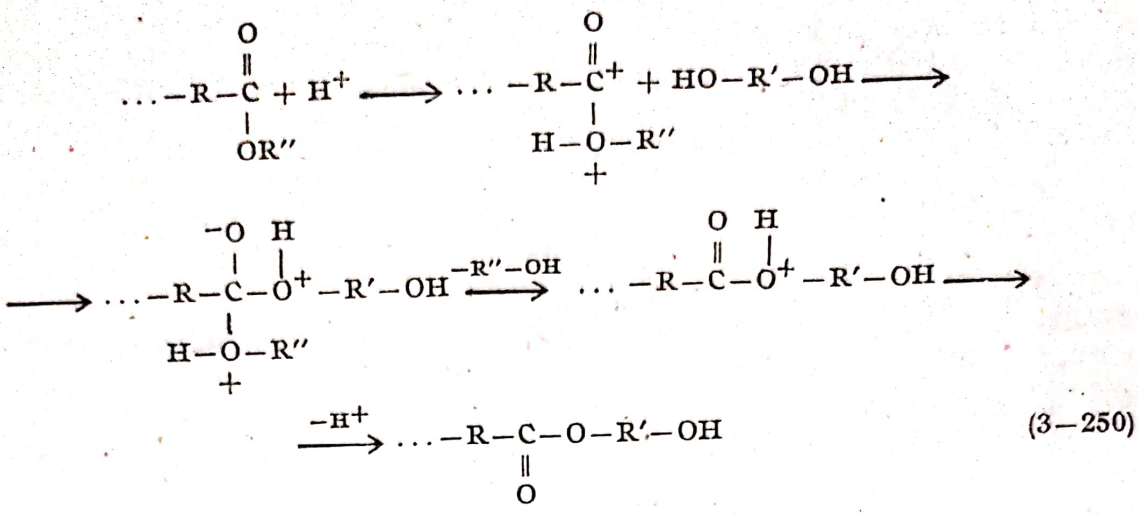
Dependenţa constantei vitezei de reacţie de coeficientul de activitate al anhidridei ftalice [2246]

Concentraţia DEG-în dicloretan, mol/l	Concentraţia anhidridei ftalice, mol/l	Coeficientul de activitate f_{anh}	$\frac{k_2}{f_{anh}}$, $\frac{1}{\text{mol. min.}}$
5,0	0,2847	2,97	0,168
4,0	0,4927	1,72	0,186
3,0	0,5390	1,57	0,224
2,0	0,6618	1,28	0,208
1,0	0,7334	1,15	0,234
0,5	0,7760	1,09	0,229
0,25	0,8072	1,05	0,240
0,0	0,8458	1,00	—

Între 0,25 şi 4,0 mol/l DEG raportul rămîne practic constant. Prin urmare, modificarea lui k_2 pentru valori mai mari ale concentraţiei DEG este condiţionată de creşterea coeficientului de activitate a formei neionizate a anhidridei ftalice.

Scanned with OKEN Scanner

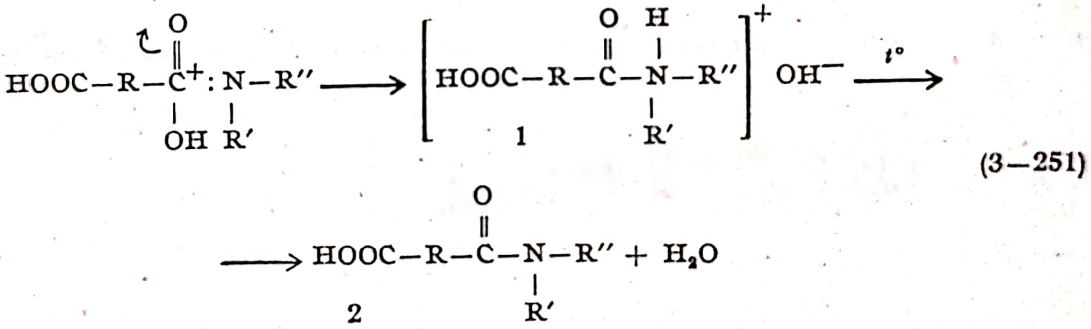
La sinteza poliesterilor prin procedeul glicolizei catalizată de acizi, mecanismul reacţiei este [1863]:



(3—250)

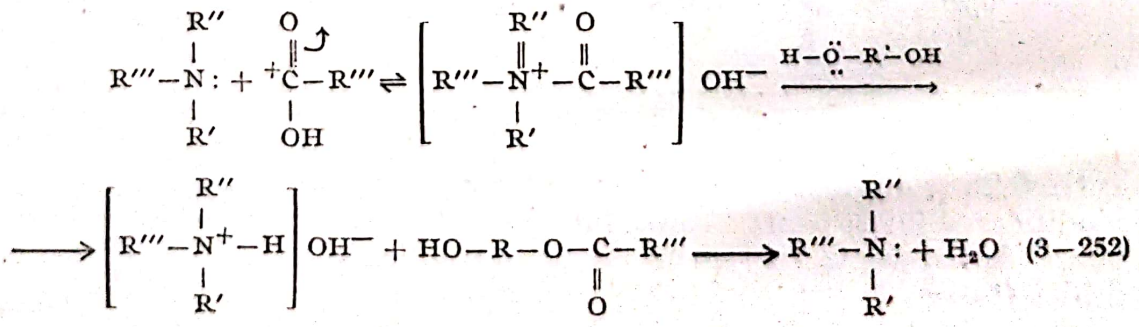
Reacţiile de policondensare sînt catalizate obişnuit prin acizi sau baze tari. Cu toate acestea, folosirea acestor catalizatori este limitată deoarece acizii tari pot determina dehidratarea glicolilor, iar bazele se inactivează destul de rapid din cauza formării sărurilor. Catalizatori activi s-au dovedit a fi metalele (Zn, Cd, Sb, Pb), oxizii, alcoolaţii metalici, săruri ale acizilor slabi, aminele secundare, etc.

Este interesant mecanismul propus de către D. F. Kutepov şi V. K. Skubin [2247] pentru poliesterificarea acizilor nesaturaţi în prezenţa aminelor secundare:



(3—251)

După atacul aminei la carbonul pozitivat al grupării carbonil se formează o sare nestabilă (1), care la cald trece uşor în combinaţia (2) a cărei acţiune catalitică ulterioară se poate explica astfel:

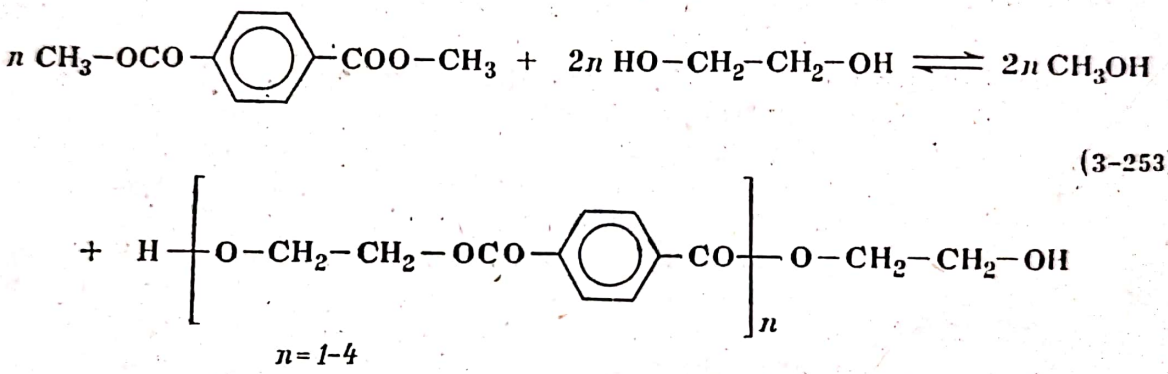


(3—252)

unde: R', R'' sînt radicali alchil sau aril; $R''' = -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R-COOH$ Autorii menţionaţi constată o creştere a vitezei de reacţie odată cu mărirea nucleofilităţii azotului în seria: dietilamină > dibutilamină > diamilamină. De menţionat, că efectul catalitic se manifestă între anumite limite ale concentraţiei diaminei; la valori mari se constată o blocare a lanţului şi oprirea creşterii catenei 2039].

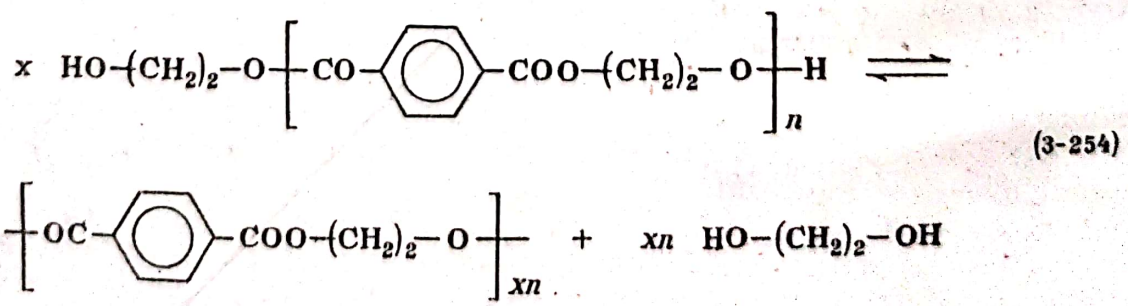
3.9.1.3. Poli(etilentereftalatul)

Poli(etilentereftalatul) se prepară curent prin interacţiunea DMT cu EG apelînd la două reacţii succesive de interschimb esteric. În prima, la temperaturi de 150 — 195 °C, (apropiate de temperatura de fierbere a EG), DMT reacţionează cu glicolul punînd în libertate metanolul şi bis-(-β-hidroxietil)tereftalatul în amestec cu mici cantităţi de oligomeri superiori [2165, 2248]:



(3-253)

Se foloseşte un raport puţin mai mare decît 2 : 1, ceea ce determină o largă distribuţie a oligomerilor formaţi. Catalizatorii tipici primei trepte — de transesterificare — sînt sărurile de Mn, Pb, Zn. În faza doua — de poliesterificare —, la 260 °C, esterii glicolici reacţionează între ei conducînd la compuşi macromoleculari şi EG care, în condiţiile de lucru (temperatură şi vacuum sau curent de gaz inert) se îndepărtează relativ uşor din sistem. Pentru această treaptă sînt specifici catalizatorii reprezentaţi prin combinaţii ale stibiului [2087]:



(3-254)

Există numeroase lucrări și brevete care propun modificări ale sintezei PET din DMT și EG [2173, 2249—2251]; remarcăm printre acestea procedeele continui [2252]. Au fost experimentate noi metode bazate pe interacțiunea directă a acidului tereftalic cu etilenglicolul [2253—2258], recomandîndu-se folosirea în primul stadiu a presiunilor ridicate [2105, 2111], sau metode în care se pleacă de la bis-(β-hidroxietil)tereftalat, obținut și purificat după interacțiunea DMT cu EG [2259—2261], sau prin reacția acidului tereftalic cu etilenoxidul [2262—2264]. Se cunosc de asemenea metode bazate pe utilizarea cloranhidridei acidului tereftalic și a etilenglicolului [1789, 1955, 2017].

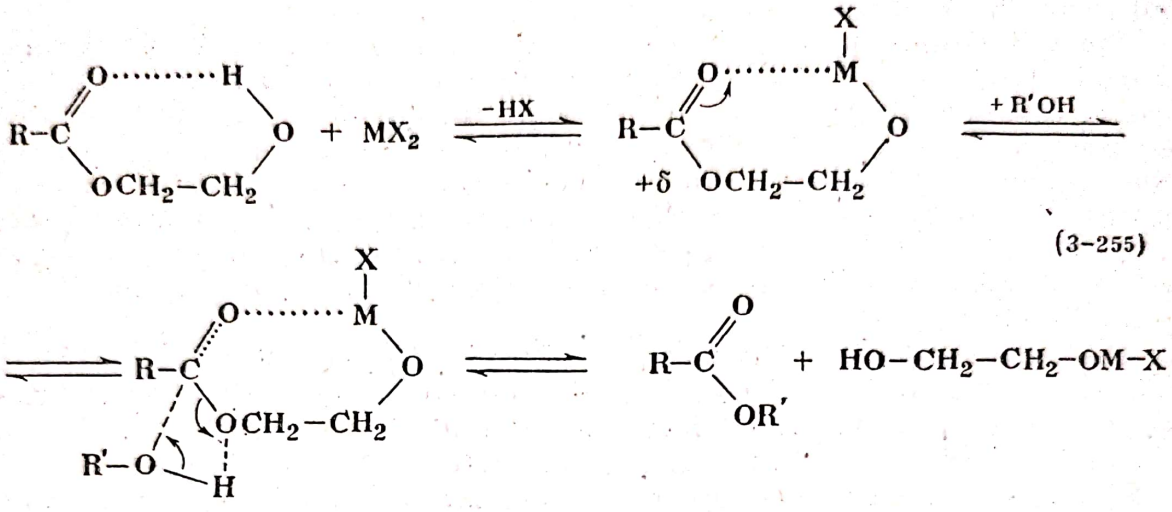
Polimeri cu masă moleculară mare au fost realizați pe calea policondensării în strat subțire, la presiune atmosferică și sub curent de azot, a fracțiunilor de masă moleculară joasă ($M = 1\,000 - 3\,000$) [2265]. M. I. Simonova și alții [2249] reușesc să dubleze masa moleculară a PET prin policondensarea în fază solidă a topiturilor de polimeri inferiori ($M = 25\,000 - 30\,000$). Procesul a fost executat sub vid sau în atmosferă de azot la 180 — 240° timp de 14 ore. Masa moleculară a produsului obținut este funcție de temperatură, durata reacției, dimensiunea granulelor și, în mai mică măsură, de cantitatea de azot trecută prin reactor. Valori sensibil îmbunătățite ale gradului de policondensare au fost obținute prin incorporarea în PET a 2—8% etilen adipat.

Reacția care pleacă de la DMT sau alți esteri ai acidului tereftalic cu etilen glicolul, impune introducerea în sistem a catalizatorilor. Pentru aceștia, literatura de patente cuprinde aproape toate metalele din sistemul periodic sub forma celor mai diverse combinații chimice [2266—2269]: acid fenil stibinic [2266], hexafluorotitanatdipotasic [2267], hexafluorozirconiat de potasiu, trialchilfosfiți, titaniu oxalați [2268], fosfați, meta- și pirofosfați de stibiu, volframați de sodiu, potasiu, calciu [2269], trietilamină [2262, 2263], oxizi de germaniu, bor, stibiu, gadoliniu [2173, 2250], sau acetații și alcoolații diferitelor metale [2178, 2252, 2259, 2267—2269].

K. Yoda, K. Kimoto și T. Joda [2270] observă că, constantele vitezelor de interacțiune a DMT cu EG, se corelează cu electronegativitatea metalelor din acetații folosiți drept catalizatori. Compușii la care elementul metalic are o electronegativitate cuprinsă între 1,0 și 1,7, dau cele mai bune rezultate (acetații de Zn, Ca, Mn, Cd, Pb).

Recent, S. G. Hovenkamp [2271], cu ajutorul substanțelor model distinge două tipuri de catalizatori în reacția de policondensare a DMT cu EG. Catalizatorii de transesterificare (acetații de Mn, Pb, Zn) sînt foarte activi în medii cu conținut variabil de grupări hidroxil, dar pot fi ușor otrăviți prin mici cantități de grupe carboxil finale, ceea ce limitează utilizarea lor în mod strict pentru faza de transesterificare. În faza de policondensare catalizatorii de stibiu sînt insensibili la prezența grupărilor acide, dar activitatea lor scade invers proporțional cu concentrația grupelor hidroxil devenind inutilizabili în etapa de transesterificare. Este evident, că se impune utilizarea celor două tipuri de catalizatori dat fiind dependența lor specifică de natura mediului. Rezultate similare sînt consemnate și de către H. Zimmermann și E. Schaaf [2272], în plus ei ajung

la concluzia că mecanismul reacției de transesterificare este asemănător celor catalizate de acizi — ionul metalic din catalizator acționînd ca un superproton. În procesele de transesterificare 2-hidroxialchilesterii se dovedesc a fi mult mai activi decît alchileterii corespunzători datorită formării unor complecși intermediari ai ionilor metalici cu grupele hidroxil și carbonil :



(3-255)

unde : M = metal bivalent.

Structura chelatică formată ușurează prinderea funcției alcool R′—OH la legătura polarizată C = O, mult mai comod decît în cazul coordinării ionului metalic cu oxigenul grupării carbonil [2272].

Studii cinetice asupra reacției de transesterificare în prezența diferitelor cantități de catalizator [2273] probează o dependență de ordinul I a vitezei de reacție de concentrația acestuia, pînă la o anumită valoare ce variază de la un catalizator la altul [2273*a*]. Această comportare este explicată și de diferențele între mecanismele de cataliză. De altfel, între reactant și catalizatori apar asociații a căror tendință de formare crește cu aciditatea Lewis a metalelor ($Mg^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+}$).

Aspecte cinetice ale procesului de obținere a PET sînt abordate în numeroase lucrări [1848, 2253, 2273—2276]. Reacția de policondensare respectă o lege generală de ordinul II, necesitînd o energie de activare de 22 — 35 kcal/mol [1848]. Experimental s-a dovedit că poliesterificarea directă a acidului tereftalic cu EG este o reacție de ordinul I față de concentrația grupărilor —COOH, cu o energie de activare cuprinsă între 17,1 kcal/mol [2274] și 24,2 kcal/mol [2253]. Viteza procesului este sensibil mărită dacă se introduc în sistem etilentereftalați oligomeri [2274], sau adaosuri de tipul anhidridei ciclice a acidului fenil boric, difeniltereftalat, difenilmalonat, difenilcarbonat [2275]. În ultimul caz PET interacționează cu combinațiile acide, iar produsul secundar (apa sau fenolul), ce difuzează prin masa de reacție, se elimină cu ușurință. În plus, folosirea unor astfel de adaosuri micșorează conținutul de grupe carboxil în polimerul final.

H. D. Schumann [2277] abordează sinteza PET în sistem deschis, studiind influența proceselor de transport la precondensare (prin transfer de masă a EG). Transferul de masă este exprimat prin funcția :

$$F\beta = CR^m \qquad (3-256)$$

unde: F este aria suprafeței interfazice; β — coeficientul de transfer de masă; C — constantă; R — numărul R_e modificat; m — indice Regnolds.

Policondensarea DMT cu EG este o reacție de echilibru care se instalează destul de repede dacă nu se îndepărtează din sistem compusul micromolecular (glicolul) eliberat din reacție.

Potrivit datelor prezentate de G. Challa [1819], V. V. Korșak și colaboratorii săi [1872], echilibrul de policondensare se atinge pentru conversii cuprinse între 65 și 90%, funcție de natura substanțelor de plecare. În literatură nu există încă o părere unanimă asupra valorii constantei de echilibru. G. Challa estimează acest parametru ca fiind cuprins între 0,4 și 1,2 funcție de gradul de policondensare și temperatură; C. M. Fontana [2278] contestă valorile mari propuse de G. Challa, apreciind constanta de echilibru ca fiind 0,5 la temperaturi cuprinse între 200—250 °C.

K. Yasutoși colaboratorii [2253], studiind esterificarea directă a acidului tereftalic cu EG în prezența bis-(β-hidroxietil)tereftalatului, găsesc pentru formarea monoesterului $K_1 = 5{,}0$ iar pentru diester $K_2 = 1{,}12$. Aceste constante nu sînt afectate de temperatură.

Sub aspect practic este importantă cunoașterea compoziției sistemului la echilibru. Pe această temă se detașează unele investigații teoretice [2279] și experimentale [1830 *a*, 1831] de apreciere a conținutului oligomerilor ciclici. Concentrația de echilibru a trimerului ciclic în topiturile de PET a fost calculată pe baza modelelor stărilor izomere de rotație a unui trimer aciclic $[-CO-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-O]_3-$, stabilindu-se numărul conformațiilor ce au atomii extremi la cea mai mică distanță, spre a putea închide ciclul [2279]. Teoretic, la 570 °K se estimează un conținut de 0,1—0,5% trimer ciclic (față de 1,4% găsit experimental [2158]) și o valoare a raportului între raza medie patratică dintre capetele lanțului PET și masa lui moleculară ($[\langle r^2 \rangle_0/M]_\infty$) de 0,9 — 0,6 Å² (unit)$^{-1}$ la 303 °K (față de 1,0 găsit experimental [2280]).

Poli(etilentereftalatul) se remarcă printr-o largă utilizare în tehnică ceea ce a generat numeroase studii asupra proprietăților sale fizice [2281—2288] și chimice [2289—2299]. În contrast cu alți poliesteri el dovedește o remarcabilă rezistență hidrolitică, termică, oxidativă sau fotochimică. Studiile întreprinse asupra hidrolizei PET, au demonstrat că stabilitatea sa scade cu creșterea temperaturii și în special sub acțiunea agenților bazici de natură organică (amine) sau anorganică [2289, 2290], putînd fi complet hidrolizat prin încălzire cu apă la 205 °C în autoclave. Investigațiile cinetice asupra hidrolizei peliculelor de PET în vapori de apă în intervalul 60—175 °C, au arătat că reacția este de ordinul II necesitînd o energie de activare de 22,6 kcal/mol [2291]. Poliesterul se poate degrada și sub acțiunea metanolului [2292], proces frecvent utilizat pentru recuperarea deșeurilor de fabricație.

Recent, M. Day și D. M. Wiles [2294, 2295] au studiat distrucția fotochimică a PET sub acțiunea radiațiilor luminoase de diferite lungimi de undă, atît în aer cît și în vid. Din cinetica eliminării CO,CO_2 și formarea grupelor finale carboxil, cunoscînd intensitatea luminii incidente, distri-

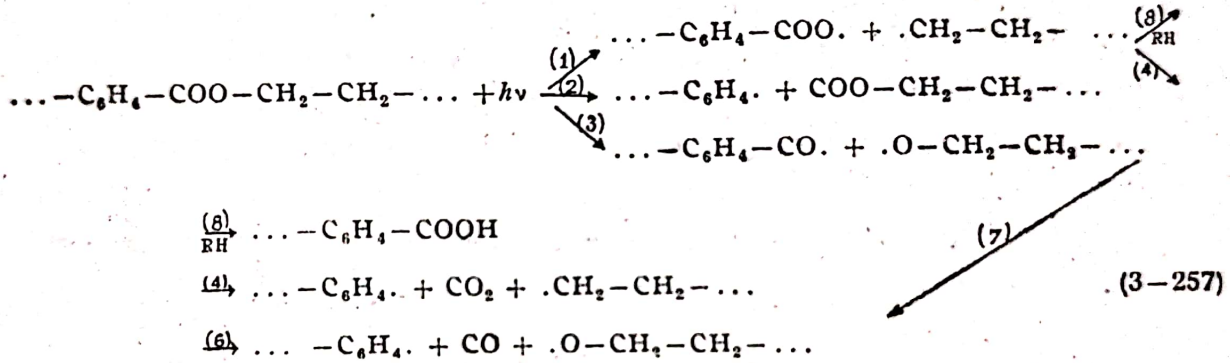
Tabela 251

Randamentul cuantic al produselor de fotoliză [2295]

Lungimea de undă, nm	Condiţiile de iradiere.	CO	CO_2	—COOH
300—420	Vid	6,1	1,1	17,2
225—420	Vid	8,5	3,6	13,9
300—420	Aer	8,7	8,7	18,3
225—420	Aer	12,8	28,3	20,3

buţia spectrală a lămpii şi dependenţa densităţii optice a PET de lungimea de undă, a fost posibilă calcularea randamentului cuantic (tabela 251).

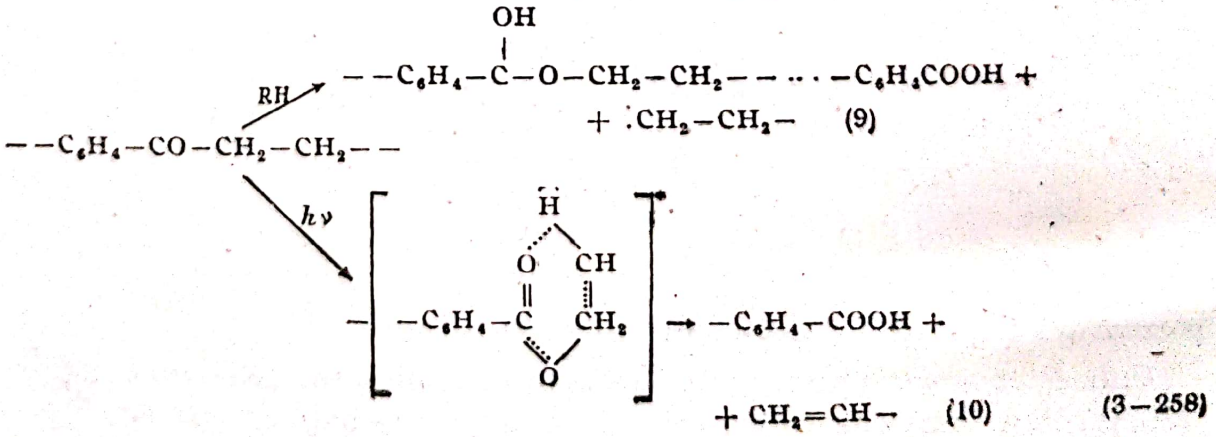
Pentru formarea principalelor produse de fotoliză a PET în vid, se propune următoarea schemă de reacţie [2295]:



(3—257)

Tăria legăturilor unde se produce scindarea primară (1), (2) sau (3) reprezintă respectiv 84,102 şi 88 kcal/mol. Prin urmare, reacţiile posibile de formare a CO vor fi (3) şi (7), iar pentru grupele —COOH (1) şi (8).

Alte procese capabile să genereze grupări carboxil finale sînt următoarele:



(3—258)

Reacţia (9) presupune o scindare intermoleculară a hidrogenului, în timp ce reacţia (10) o scindare intramoleculară.

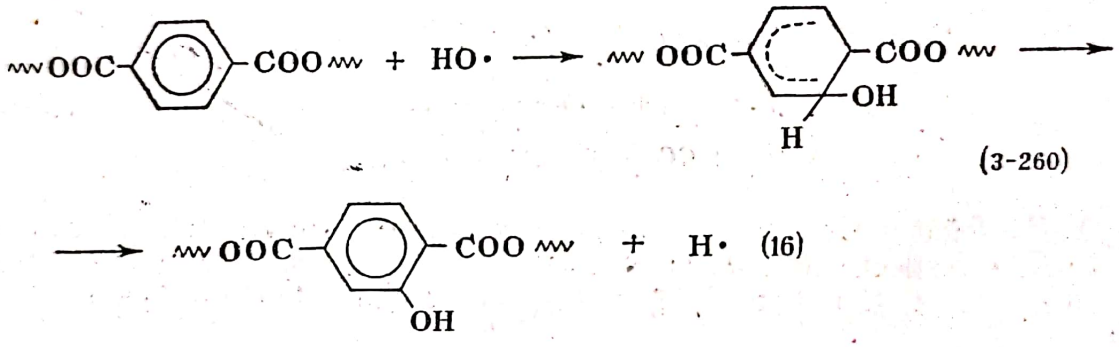
Viteza de formare a CO_2 în aer este mult mai mare decît în vid ceea ce se poate explica prin următoarea gamă de reacţii:

$$\sim C_6H_4COO-\dot{C}H-CH_2\sim \xrightarrow[(11)]{O_2} \sim C_6H_4-COO-\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{CH}-CH_2\sim \xrightarrow[(12)]{RH}$$

$$\rightarrow \sim C_6H_4-COO-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-CH_2- \xrightarrow[(13)]{h\nu} \sim C_6H_4-COO-\underset{\underset{O\cdot}{|}}{CH}-CH_2\sim +$$

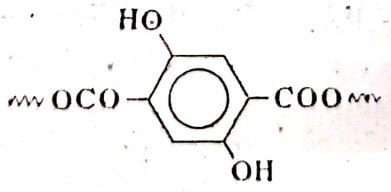
$$+ \cdot OH \xrightarrow[(14)]{} \sim CH_2-HCO + \cdot OOC-C_6H_4\sim \xrightarrow[(15)]{} CO_2 + \sim C_6H_4\cdot \qquad (3-259)$$

Radicalii hidroxil apăruţi în urma reacţiei (13) sînt capabili de substituţie în ciclul fenilenic pentru a da grupări monohidroxitereftalice în lungul lanţului macromolecular:



(3-260)

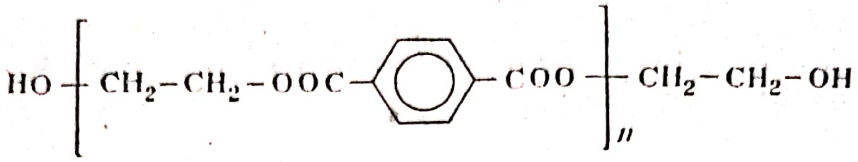
Aceste grupări au fost puse în evidenţă şi de alţi autori [2296, 2300] alături de derivaţi poliesterici dihidroxilaţi:



prezentînd împreună fluorescenţa PET.

Cunoaşterea mecanismului distrucţiei fotochimice uşurează îmbunătăţirea stabilităţii materialelor poliesterice la acţiunea radiaţiilor *UV*.

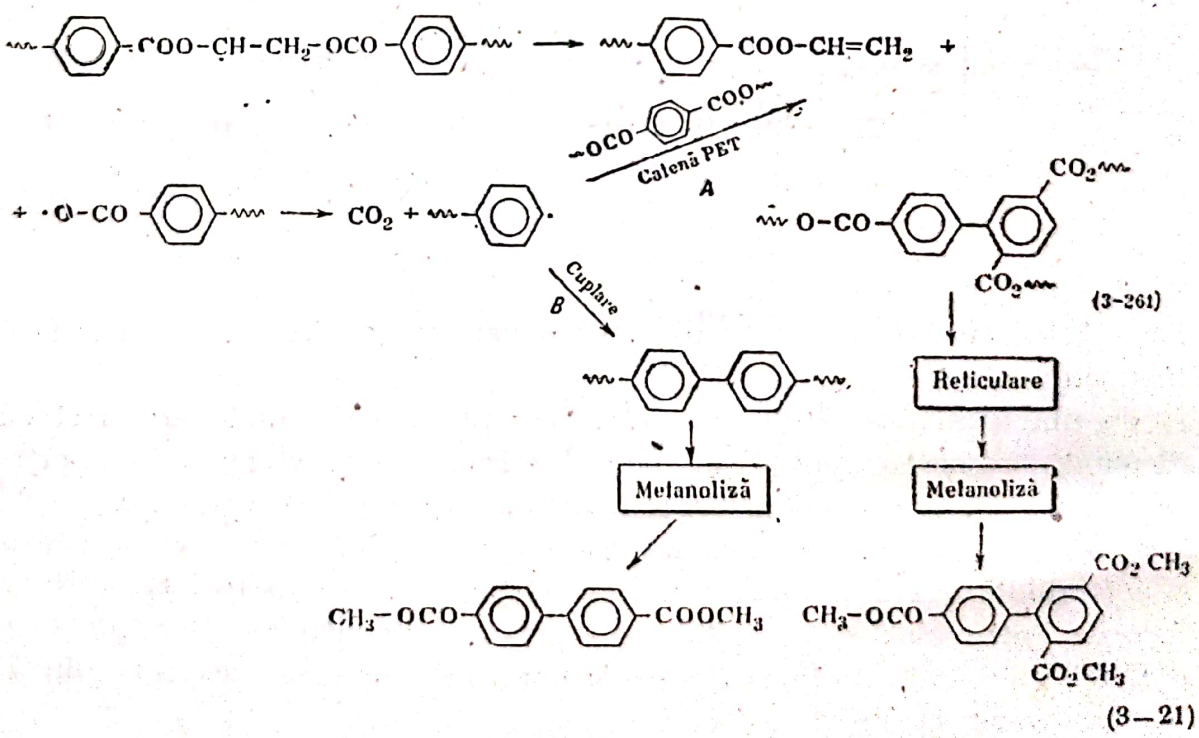
C. Gueris şi J. Meybeck [2283] izolează cu ajutorul cromatografiei preparative dioli oligomeri ca produşi ai fotodegradării PET.



$n = 1 - 4$

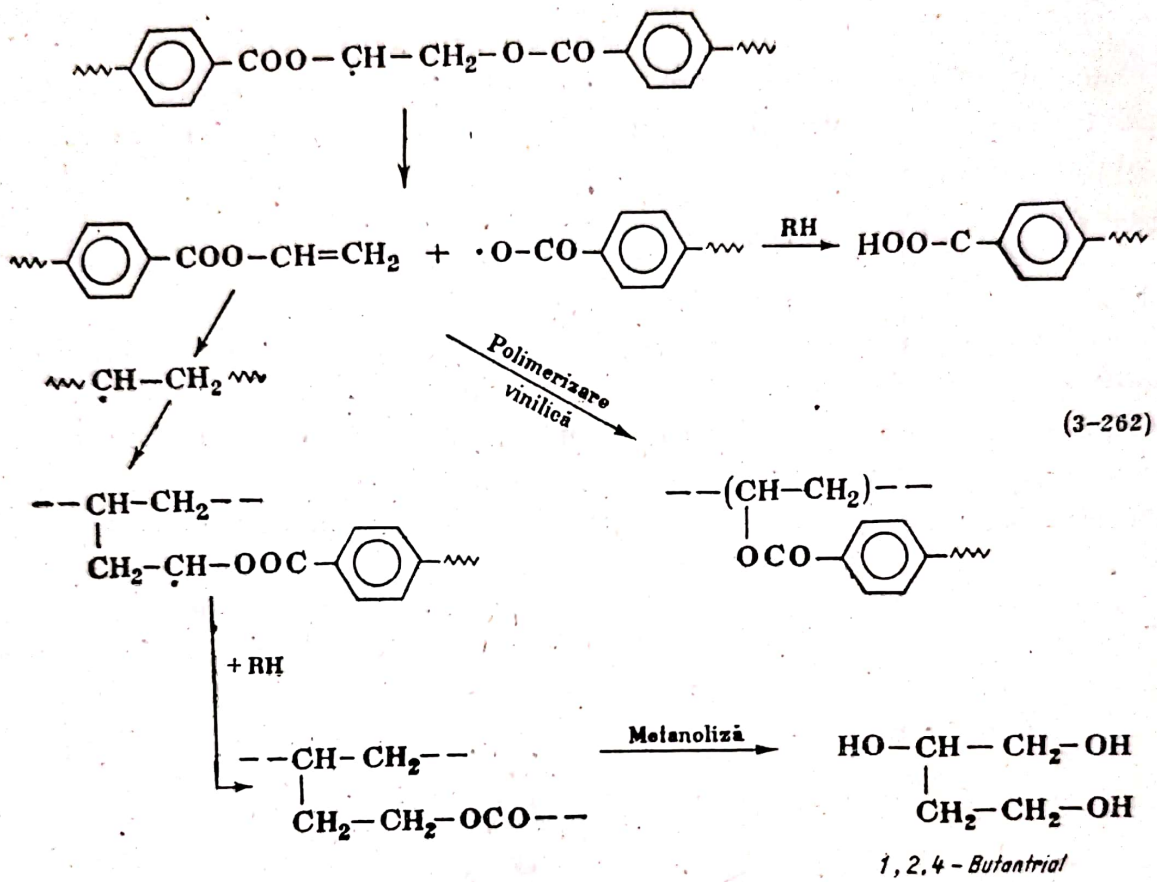
Încălzit în aer la 300°C PET suferă un proces de degradare termo-oxidativă ce conduce final la reticularea polimerului prin intermediul butantriolului [2301], sau a acidului bifeniltricarboxilic [2298], formaţi printr-un mecanism de arilare prin radicali liberi a ciclurilor tereftalice. Recent, P. A. Spanninger [2297], reluînd studiile de distrucţie termo-oxidativă a PET, efectuate de D. L. Nealy şi L. J. Adams [2298] şi K. Yoda cu colaboratorii [2301], pune în evidenţă existenţa acidului bis-feniltricarboxilic format alături de mici cantităţi de acid 4,4'-bifenildicarboxilic şi alte produse. Neconcordanţa între diferitele concluzii asupra termodistrucţiei derivă, probabil, din modul în care au fost conduse experienţele (cantitatea de aer trecută peste eşantion în timpul încălzirii etc).

Formarea acidului bis-feniltricarboxilic se explică prin următorul mecanism [2297]:



Varianta (*A*) a acestei scheme confirmă rezultatele obținute de N e a l y și A d a m s [2298] ceea ce presupune că treapta determinantă de reacție aparține radicalilor fenilici după oxidarea prealabilă a grupei metilenice [2290].

Ipoteza formării butantriolului este schematizată astfel de K. Y o d a și c o l a b o r a t o r i i [2301]:



R—H = catenă poliesterică.

Ambele mecanisme admit drept intermediari esterul vinilic și un radical liber carboxilat.

În timpul sintezei PET se formează și produse de condensare a etilen glicolului, respectiv poli(dietilenglicoltereftalat) (PDEGT) în proporție de 1—3%. În cazul copolimerilor PET cu 1—24% PDEGT, energiile de activare (tabela 252) de descompunere termooxidativă sînt cu atît mai mici (stabilitate redusă) cu cît este mai ridicat procentul de PDEGT [2302]. Valorile entropiilor și energiilor de activare înregistrate la degradarea PDEGT probează faptul că mecanismul descompunerii acestuia diferă de cel întîlnit la PET.

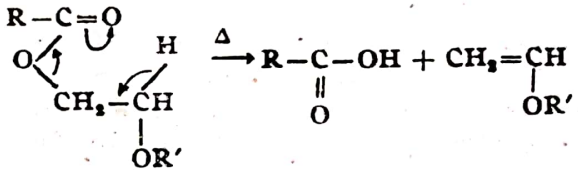
Tabela 252

Energiile şi entropiile de activare pentru descompunerea termică a PDEGT şi a copolimerilor PET cu PDEGT [2302]

PDEGT, %	E_a, kcal/mol	A, s^{-1}	S(la 300°C), cal/mol. grad
100	24,6	$2,01 \times 10^7$	−26,4
100*	25,3	$2,66 \times 10^7$	−30,1
23,8	32,9	$1,29 \times 10^9$	−18,2
18,9	36,6	$3,77 \times 10^{10}$	−11,4
8,0	43,5	$1,65 \times 10^{13}$	0,6
1,8	46,2	$1,59 \times 10^{14}$	5,1
0*	47,3	$4,02 \times 10^{14}$	7,0

* Valori obţinute prin extrapolare grafică.

Entropia ridicată negativă constituie o caracteristică pentru o foarte ordonată stare de tranziţie:



(3−263)

$R' = CH_2-CH_2-O-CO-R$ sau $-CO-R$

În cazul PDEGT cînd R' este $-CH_2-CH_2-OCO-R$, reacţia este favorizată de creşterea acidităţii halogenului în β fără interferenţă din partea grupării esterice opuse. Pentru PET, unde R' este — COR, nu apare o astfel de ordine în starea de tranziţie şi descompunerea va merge prin clivaj homolitic. Mecanismul degradării copolimerilor va urma, evident, ambele direcţii. Includerea de PDEGT aduce după sine legături slabe în catena PET care pot scinda la temperaturi sub cea de topire distrugînd rapid un astfel de copolimer.

3.9.1.4. Relaţia structură-proprietăţi la poliesterii liniari

Proprietăţile poliesterilor liniari (alifatici sau aromatici), în particular temperatura lor de topire, sînt esenţial afectate de caracteristicile structurale intra- şi intermoleculare ale unităţilor secvenţiale [2087], ce se pot rezuma în [1780]:

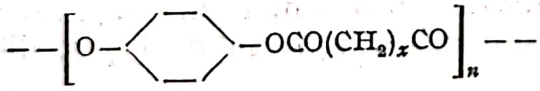
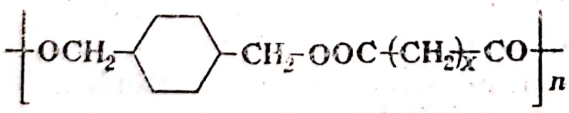
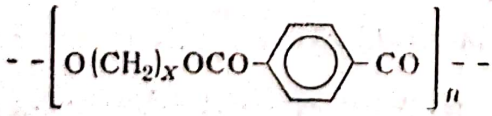
— regularitatea structurală;
— flexibilitatea catenei;
— capacitatea de împachetare;
— atracţia intercatenară.

Dar aceste caracteristici sînt susceptibile la modificări ale catenei macromoleculare prin:

— înlocuirea unui hidrogen cu o grupare alchil [2175, 2195, 2303, 2304];

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de topire a

Tipul structural și formula	T_t, °C		
	0	1	2
1	2	3	4
Poli(oxialcanoili)		227	122
$--[O(CH_2)_xCO]_n--$			173
Poli(alchilenoxalați)			
$--[O(CH_2)_xOCO-CO]_n--$			47
Poli(alchilenadipați)			
$--[O(CH_2)_xOCO(CH_2)_4CO]_n--$			70—74
Poli(alchilensebacați)			
$--[O(CH_2)_xOCO(CH_2)_8CO]_n--$	87—88	33	52
Poli(trimetilenalcandicarboxilați)			
$--[O(CH_2)_3OCO(CH_2)_xCO]_n--$	73—76	48	53—56
Poli(hexametilenalcandicarboxilați).			
$--[O(CH_2)_6OCO(CH_2)_xCO]_n--$	77—79	29	71
Poli(decametilenalcandicarboxilați).			
$--[O(CH_2)_{10}OCO(CH_2)_xCO]_n--$			267—268
Poli(trans-1,4-ciclohexilenalcandicarboxilați).			
			
Poli(1,4-ciclohexandimetilenalcandicarboxilați).			
			58—62
cis			145—147
trans	210—215		
Poli(alchilentereftalați)			
			265

poliesterilor liniari [2307]

Tabela 253

pentru x =							
3	4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11	12
61—62	56	62	73—76		64—66	75—80	74
87—88	96—98	49	73—76	31—33			77—79
46	58	37	55				70
54—55	64	53	68	70			74
53	46	51	52	60	58	59	61
36—38	55	52—54	57	50	63—65	53	64
60	70	63,5	70	66	74		
207—212	218—225	161—163		123—127	141—144		
	50—55	Lichid	45—50	37—41	47—50		43—46
45—50	122—124	38—42	94—96	45—50	72—78		80—85
233	232	134	154	85	132	95—102	125—130

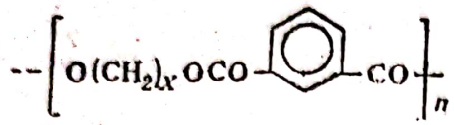
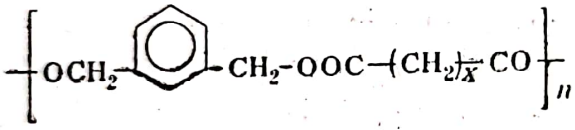
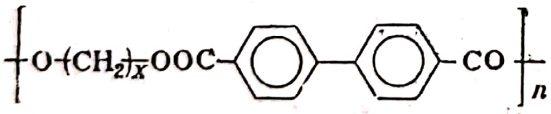
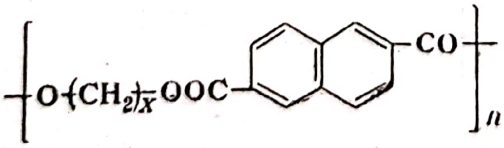
Tipul structural şi formula	T_t, °C		
	0	1	2
1	2	3	4
Poli(alchilenizoftalaţi) 			240
Poli(*p*-fenilenalcandicarboxilaţi). $--[OC_6H_4OCO(CH_2)_xCO]_n--$	>350	264—267	305—310
Poli(alchilen *p*-fenilendiacetaţi). $--[O(CH_2)_xOCOCH_2-C_6H_4-CH_2CO]_n--$			137
Poli(*p*-xililenalcandicarboxilaţi). $-[OCH_2-C_6H_4-CH_2OCO(CH_2)_xCO]_n--$	210—214		108—115
Poli(*m*-xililenalcandicarboxilaţi). 	126—132	4—10	98—102
Poli(*p*-fenilendialchilentereftalaţi), $-[O(CH_2)_xC_6H_4(CH_2)_xOOCC_6H_4CO]_n-$		265	320
Poli(alchilen 1,2-etilendioxi-4,4′dibenzoaţi). $-[O(CH_2)_xOOCC_6H_4O(CH_2)_xOC_6H_4CO]_n--$			254
Poli(alchilen 4,4′-bibenzoaţi). 			>350
Poli(alchilen 2,6-naftalendicarboxilaţi) 			264—266
Poli(alchilensulfonil 4,4′-dibenzoaţi). $-[O(CH_2)_xOOCC_6H_4SO_2C_6H_4CO]_n-$			340

Tabela 253 (continuare)

pentru x =							
3	4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11	12
132	152	Amorf.	140				
188—194	227—230	164—165	184—186	133—135	159—165		
50	65	33	55				67
54—58	78—81	64—67	79—82	72—74	88—93		90—44
—5	65—68	—15		—26	27—30		
155	220	125					
160	188	100	170				135
275—280	328	210—217	235—240	145—150	187—193	119—128	164
196—199	240—241	132—135	209—211	125—130	183—185	122—124	143—144
320		285—288	276—279		210—215		226—230

Scanned with OKEN Scanner

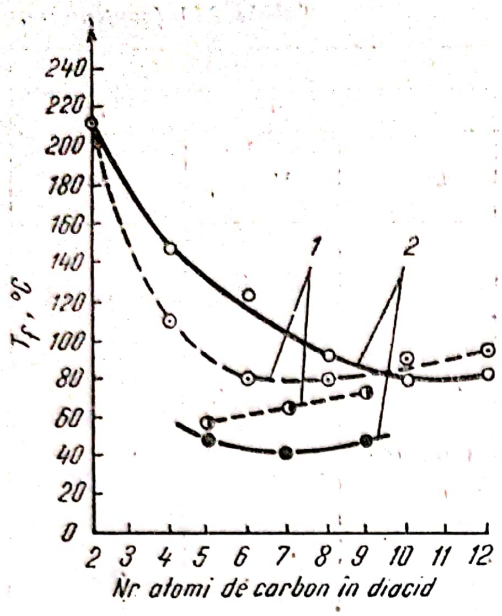


Fig. 223. Punctele de fuziune ale poliesterilor acizilor bibazici alifatici:
1 — cu *p*-xililen glicol; *2* — cu *trans*-1,4-ciclohexandimetanol [2113].

— inserarea unui eteroatom [2194, 2302];

— înlocuirea grupărilor saturate prin altele nesaturate [2113, 2305]. Aceste intervenţii în structura lanţului poliesteric pot duce la accentuarea sau diminuarea forţelor intermoleculare, respectiv la modificarea gradului de împachetare; se poate schimba complet flexibilitatea catenei polimerului etc.

H. Zimmermann şi I. Rudolph [2306], C. I. Kibler şi alţii [2193] scot în evidenţă influenţa numărului (par sau impar) al atomilor de carbon — din structura acidului sau glicolului ce participă la reacţie — asupra valorii temperaturii de topire a polimerului. Unităţile structurale în care intervin resturi acide sau glicolice cu număr par de atomi de carbon conferă poliesterului o temperatură de fuziune mai ridicată decît secvenţele cu număr impar de atomi de carbon. Astfel, comparaţia punctelor de topire ale poliesterilor pe bază de *p*-xililenglicol sau *trans*-1,4-ciclohexandimetanol cu acizi alifatici dintr-o serie omoloagă confirmă cele de mai sus (fig. 223) [2113].

În tabela 253 se dau cîteva exemple de legături între modificările structurale şi temperatura de topire a poliesterilor. Se detaşează net stabilitatea termică a poliarilaţilor comparativ cu cea a polimerilor alifatici.

3.9.1.5. Poliesteri ai acidului carbonic

Obişnuit, poliesterii acidului carbonic sînt denumiţi policarbonaţi şi corespund următoarei structuri generale:

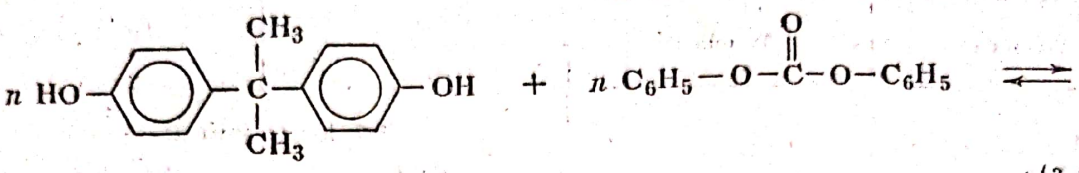
$$H[O-R-OCO-]_nOR-OH$$

Funcţie de natura radicalului hidrocarbonat (R) se întîlnesc poliesteri carbonici alifatici (saturaţi şi nesaturaţi) sau aromatici, dar importanţa practică cea mai mare o suscită policarbonaţii de tip aromat, în special cei pe bază de bis-fenol A-[2,2′-bis(4-hidroxifenil(propan]-şi derivaţi datorită însuşirilor şi posibilităţilor de utilizare [2059, 2308—2310].

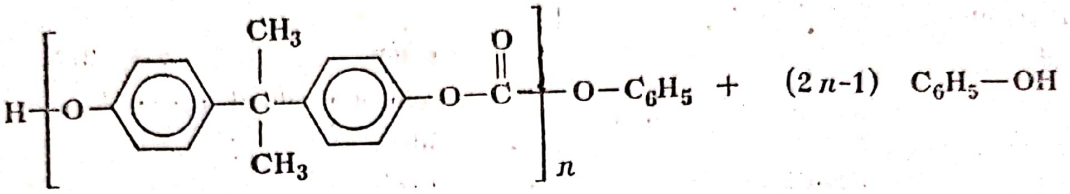
De la prima sinteză de policarbonat revendicată de Einhorn [1912], în literatură au apărut numeroase procedee, detaşîndu-se prin importanţă metoda transesterificării esterilor acidului carbonic cu dihidroxizi (aromatici sau alifatici) [2003, 2311—2314], precum şi metoda fosgenării soluţiilor de dioli [2310, 2316—2342].

Scanned with OKEN Scanner

I. P. Losev şi colaboratorii [2311, 2312] comunică primele rezultate asupra cineticii transesterificării difenilcarbonatului cu bis-fenol *A* în prezenţa catalizatorului ZnO.



(3-264)



Reacţia de interschimb este de ordinul I şi necesită o energie de activare de 12,8 kcal/mol. Se pare totuşi că, în interpretarea caracteristicilor cinetice ale acestei reacţii trebuie distinse două etape: [2313]; în prima, pînă la aproximativ 230 °C, datorită infuzibilităţii polimerilor de masă moleculară mare nu se pot folosi relaţiile valabile pentru sisteme omogene, iar în treapta a doua, la temperaturi de peste 230 °C, devin aplicabile ecuaţiile cinetice clasice ale proceselor de echilibru. Pe aceste considerente E. Turska şi A. M. Wrobel [2313] găsesc că reacţia de policondensare a difenilcarbonatului cu bis-fenolul *A* între 230 — 250 °C este de ordinul III cu o energie de activare de 14,5 kcal/mol, dar nu formulează un mecanism care să justifice o astfel de cinetică.

Se pare deci că, transesterificarea difenilcarbonatului cu bis-fenolul *A* implică două stadii [2315]; în primul se formează bis-fenol *A*-monofenilcarbonatul, printr-o reacţie catalizată bazic, de ordinul II şi o energie de activare de 11—16 kcal/mol. În treapta a doua policondensarea bis-fenol *A*-monofenilcarbonatului la policarbonat decurge printr-un proces reversibil de ordinul I cu o energie de activare de 20 kcal/mol şi fenol eliberat (catalizator bazic). Viteza întregului proces este determinată de faza eliminării fenolului care influenţează asupra echilibrului. De altfel, în practică treapta a doua este condusă la 290 — 300 °C şi o presiune remanentă mai mică de 1 torr, cînd se ating condiţiile optime pentru realizarea polimerilor de mase moleculare mari.

Similar procedeelor de sinteză a poliesterilor acizilor dicarboxilici, gama catalizatorilor folosiţi în reacţia de transesterificare a esterilor acidului carbonic este foarte variată [2311, 2314, 2315]. Ea poate include acizi de natură anorganică, metale alcaline sau alcalino-teroase, oxizi metalici, alcoolaţi etc. În tabela 254 se dau cîţiva catalizatori utilizaţi în reacţia difenilcarbonatului cu bis-fenol *A*.

Procedeul de sinteză a policarbonaţilor prin transesterificarea esterilor acidului carbonic cu dioli prezintă o serie de dezavantaje (condiţii de lucru dure, instabilitatea unor dioli la temperaturi ridicate, mase moleculare

Tabela 254

Influența naturii catalizatorului asupra reacției de policondensare [2311]

Catalizator		$\bar{M}_n$	T_t, °C
Treapta I	Treapta II		
H_2SO_4	—	Are loc rezinificare	
$Ti(OC_4H_9)_4$	—	6 900	216—220
$Ti(OC_4H_9)_4$ în butanol.	—	6 300	215—218
Na	—	Polimer insolubil în CH_2Cl_2	
K	—	Idem	
Na	$ZnCl_2$	Idem	
K	$ZnCl_2$	Idem	
$ZnCl_2$	—	3 200	145—150
ZnO	—	7 200	215—220
$Ti(OC_4H_9)_4$ în butanol.	$ZnCl_2$	3 160	120—130
$Ti(OC_4H_9)_4$	$ZnCl_2$	5 100	205—210
ZnO + PbO	—	5 000	205—210

mici), ceea ce a determinat ca în practica industrială să se impună metoda de sinteză prin fosgenarea compușilor dihidroxilici:

a) $$HO-R-OH + 2\ COCl_2 \rightarrow Cl-CO-O-R-O-CO-Cl + 2\ HCl$$

$$n\ Cl-CO-O-R-O-CO-Cl + (n+1)\ HO-R-OH \rightarrow 2n\ HCl + H-[-O-R-O-CO-]_{2n}-OR-OH$$

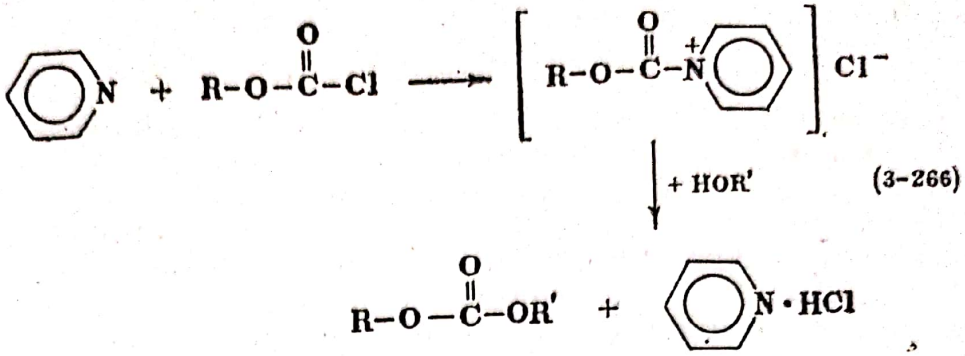
sau

b) $$(n+1)\ HO-R-OH + n\ COCl_2 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} 2n\ NaCl + H-[-O-R-O-CO-]_n-O-R-OH \qquad (3-265)$$

În genere, procesele se conduc prin variantele de policondensare în soluție (*a*) sau interfazică (*b*), în condițiile cunoscute și o gamă largă de temperaturi.

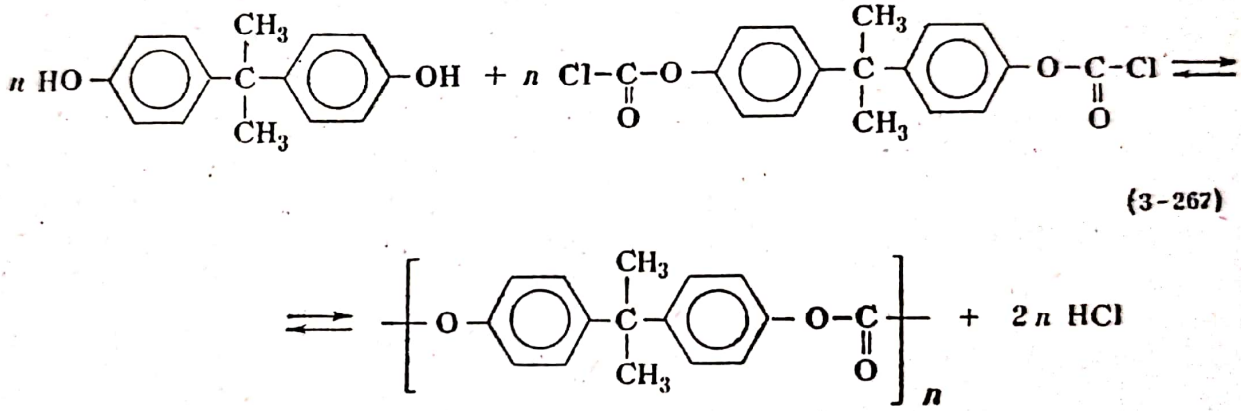
Reacția de formare a cloroformiaților (*a*) decurge cu viteză mare și conversie ridicată, dacă se lucrează în solvenți inerți și la temperaturi coborîte. Pentru treapta a doua de obținere a policarbonaților un rol însemnat îl are introducerea agenților bazici de natura aminelor terțiare [1908, 2014, 2028—2030] care acționează atît ca acceptori de HCl cît și catalitic mărind viteza de acilare a bis-fenolilor. Piridina, de exemplu, formează un aduct cu fosgenul sau cloroformiatul, aduct care este mult mai reactiv

decît cloroformiatul însăşi [2316] interacţionînd rapid cu compusul hidroxilic:



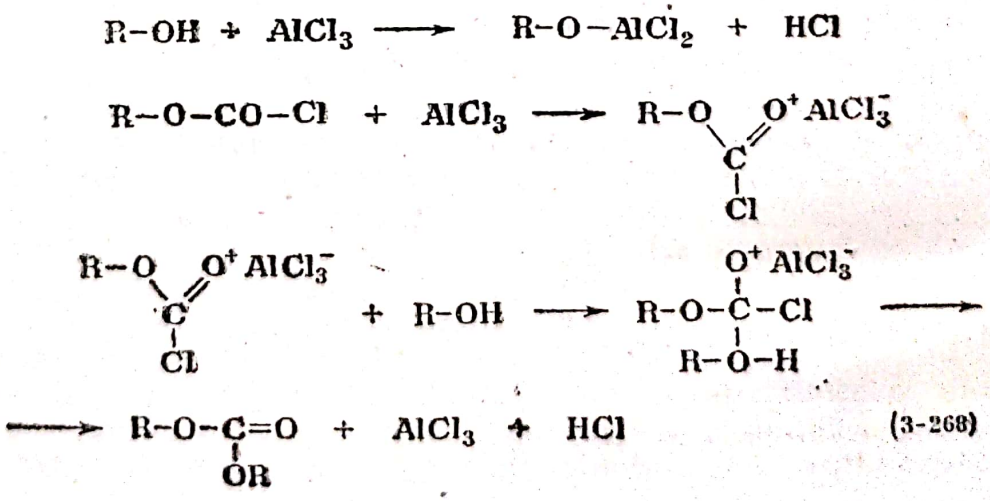
(3-266)

Relativ recent, E. Turska şi A. Dems [2317], M. Matzner, R. P. Kurkju şi R. J. Cotter [1937] comunică sinteza unor policarbonaţi aromatici din bis-fenol *A* şi cloroformiaţii aceluiaşi bis-fenol, în mediu anhidru (clorbenzen, amestec nitrobenzen-decalină 1 : 1). Reacţia este catalizată prin acizi Lewis ($AlCl_3$, $TiCl_3$, $SnCl_4$) [1937] sau de magneziu metalic [1937, 2317] şi conduce la obţinerea unor polimeri cu masă moleculară ridicată într-un timp relativ scurt.

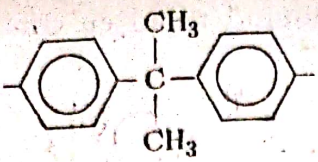
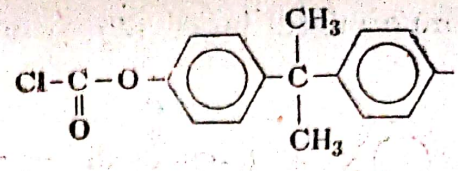


(3-267)

Mecanismul reacţiei — în cazul utilizării acizilor Lewis — presupune formarea unor complecşi cu bis-fenolul şi cu bis-cloroformiatul bis-fenolului care ulterior, trec la policarbonaţi cu eliminare de acid clorhidric şi $AlCl_3$ [1937]:



(3-268)

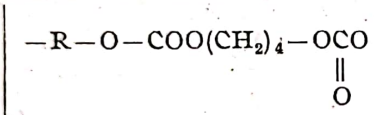
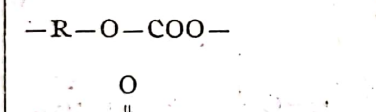
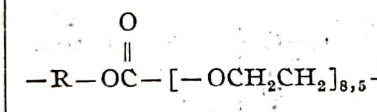
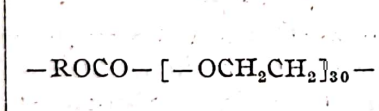
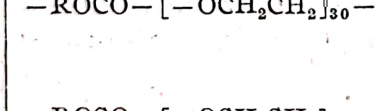
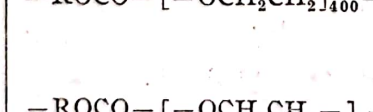
unde R = HO-  sau 

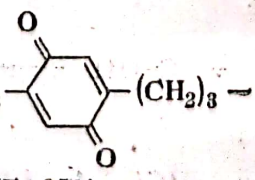
Utilizarea acizilor Lewis limitează totuşi valorile gradului de policondensare al policarbonaţilor din cauza reacţiilor secundare de tip Friedel-Crafts ce au loc simultan cu policondensarea.

E. Turska şi A. Dems [2317] prepară policarbonaţi cu mase moleculare de ordinul a 80 — 100 000, foarte omogeni, folosind tehnica policondensării cu precipitarea polimerului şi lucrînd cu bis-cloroformiaţi ai bis-fenolului *A* cu acelaşi bis-fenol în prezenţă de magneziu catalizator.

Tabela 255

Policarbonaţi red-ox pe bază de 2,5-bis(3'-hidroxipropil) benzochinonă şi diferiţi bis-cloroformiaţi [2318]

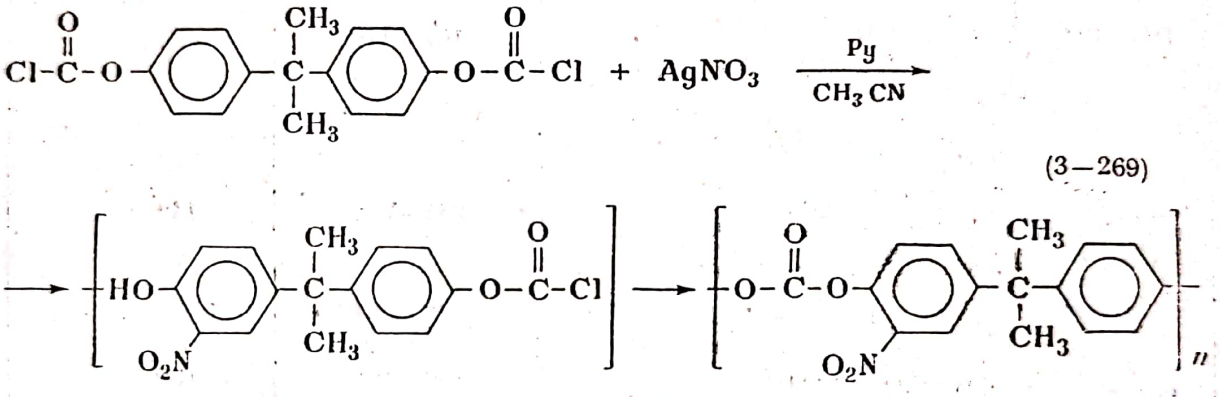
Nr. crt.	Structura	Starea polimerului	(a) $\frac{\eta_{sp}}{C}$, cm³/g	Caracteristici spectrale, *UV*	
				λ_{max} mμ	ε_{max} ×10⁻³
1		Oxidat Redus	12,6 14,4	256 299	15,5(b) 4,0
2		Oxidat Redus	9,3 16,5	256 298	16,5(b) 3,9
3		Oxidat Redus	17,0 21,5	257 300	16,6(b) 4,4
4		Oxidat Redus	13,5 13,2	257 296	16,5(b) 4,2(b)
5		Oxidat Redus	33,6		
6		Oxidat Redus	10,0 16,1	255 239	19,2 4,4

Observaţie: R reprezintă  (stare oxidată)

a — măsurătorile efectuate în THF, 95%.
b — solvent CH_2Cl_2

G. Wegner și alții [2318] revendică sinteza unor policarbonați din dioli chinonici și fosgen sau diferiți bis-cloroformiați (tabela 255) a căror grupă chinonică poate fi redusă la hidrochinonă. Polimerii posedînd proprietăți oxido-reducătoare se prezintă sub formă solidă sau lichid-viscoasă, de culoare galben-brun, solubili în acid acetic 90% și — fapt interesant — cu mici excepții viscozitatea formelor reduse este totdeauna mai mare decît a celor oxidate. În baza unor studii comparative pe substanțe model, autorii de mai sus ajung la concluzia că distanța între două secvențe red-ox trebuie să fie mai mare decît cinci unități $-CH_2-$ spre a se înlătura interacțiunile cauzate de efectul inductiv reciproc al grupelor polare chinonice.

O metodă interesantă de obținere a policarbonaților substituiți este prezentată de către T. Sulzberg și R. J. Cotter [2319] metodă care beneficiază de interacțiunea bis-cloroformiaților de bis-fenol *A* cu $AgNO_3$ în mediu de acetonitril și în prezență de piridină. Reacția decurge după următoarea schemă:



(3—269)

Polimerul se caracterizează printr-un modul de elasticitate de 19 600 kg/cm², alungire 10% și o temperatură de topire de 140 — 150°. În toate cazurile de policondensare în soluție, policarbonatul este izolat prin precipitare cu un nesolvent cum este metanolul.

O extindere considerabilă în sinteza policarbonaților privește metoda policondensării interfazice [2003, 2310, 2320—2323]. Aceasta permite folosirea unei game foarte largi de compuși dihidroxilici, unii cu reactivitate prea mică pentru a participa la transesterificare (tabela 256).

Deși simplu din punct de vedere tehnologic, procedeul de policondensare la interfază implică o multitudine de reacții foarte complexe, dependente de o serie de factori (agitare, tipul și caracterul solventului, raportul concentrațiilor reactanților, concentrația adaosurilor alcaline, tipul și cantitatea de catalizator utilizat etc.) hotărîtori în sinteza polimerilor cu însușiri superioare. De exemplu, cu bis-fenoli de diferite structuri gradul maxim de policondensare al policarbonaților se obține pentru o turație a agitatorului cuprinsă între 2 000 — 4 000 rot/min [2354, 2325] și folosind un solvent bun pentru polimer [1908, 1936, 2059, 2321, 2326, 2327].

Cercetările privind influența și rolul catalitic al diferitelor amine terțiare (trietilamină, clorură de trietilbenzilamină, dimetilfenilbenzilaminoclorură, tetraetilaminoclorură, tetraetilaminobromură, tetrabutilaminoio-

Tabela 256

Exemple de policarbonaţi ralizaţi la interfază [2315, 2320, 2343]

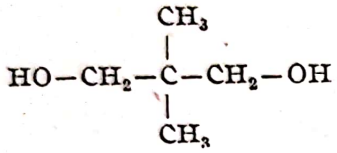
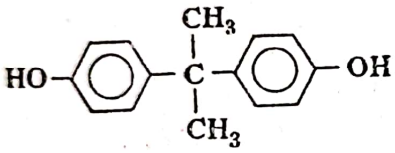
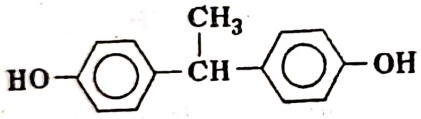
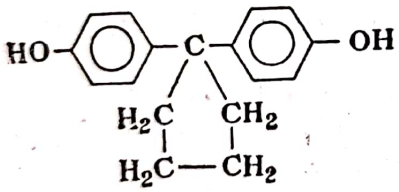
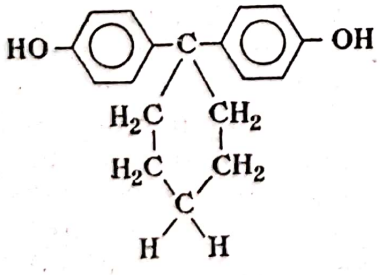
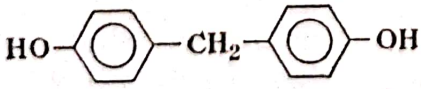
Structura diolului	Temperatura de topire, °C	Temperatura de tranziţie, °C
1	2	3
$HO-(CH_2)_3-OH$	38—40	—
$HO-(CH_2)_4-OH$	59	—
$HO-(CH_2)_5-OH$	44—46	—
$HO-(CH_2)_6-OH$	55—60	—
$HO-(CH_2)_{10}-OH$	55	—
$HO-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OH$	Lichid	—
	107—119	—
	255—265	149
	190—195	130
	200—215	160
	210—215	165—180
		147

Tabela 256 (continuare)

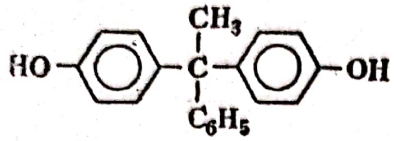
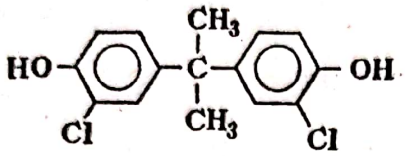
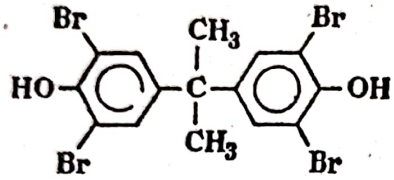
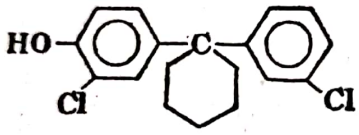
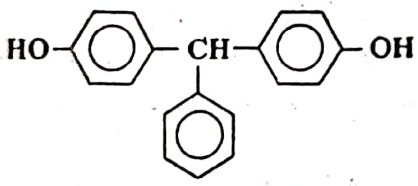
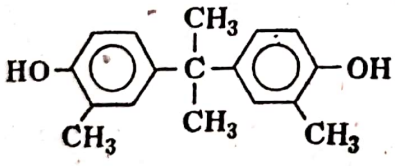
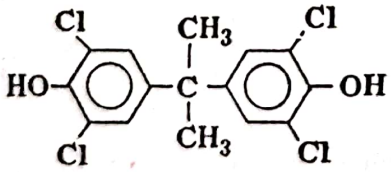
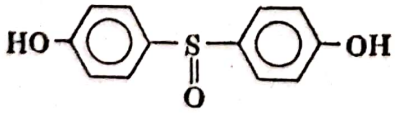
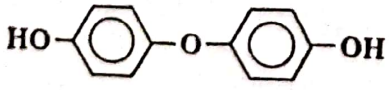
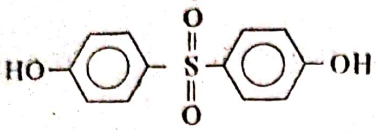
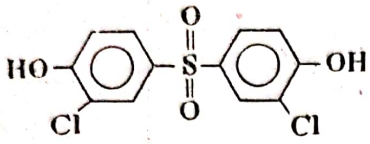
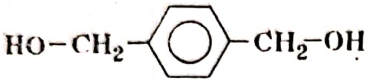
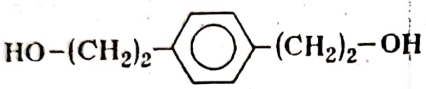
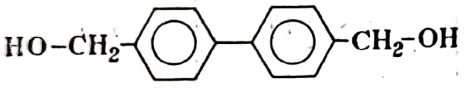
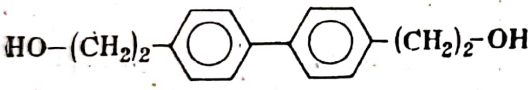
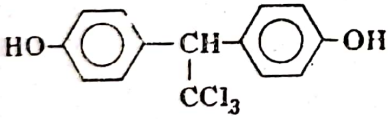
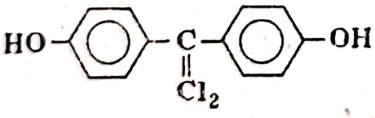
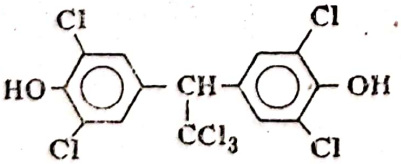
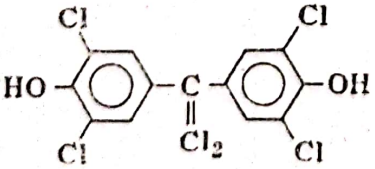
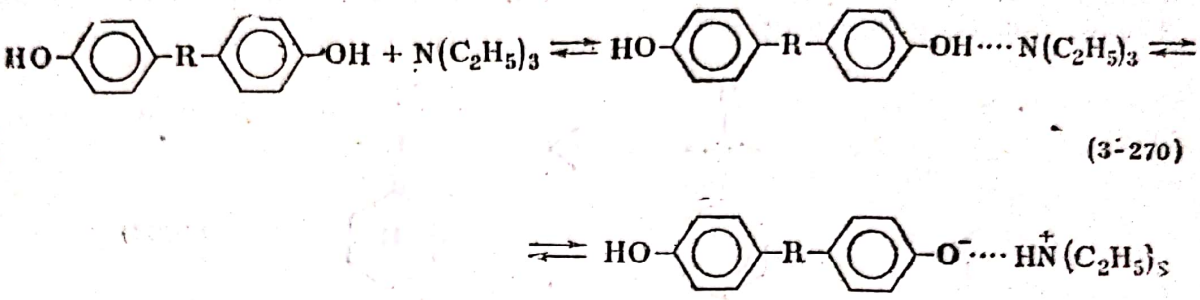
1	2	3
	230—235	180—182
	190—210	149
	300	200(265)
	225—240	160
	220—225	140—145
	190—205	90—110
	—	217
	230—250	173
	230—235	145

Tabela 256 (continuare)

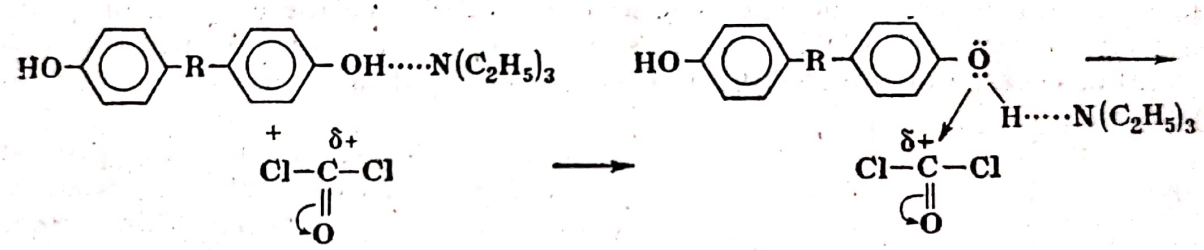
1	2	3
		>230
	274—276	
	239	
	215	
	260	
	245	
	Descompunere	220
	230—260	168
	Descompunere	273
	Descompunere	250

dură, hexametilentetramină şi altele) asupra sintezei policarbonaţilor, au scos în evidenţă eficacitatea trietilaminei şi trietilbenzilaminoclorurii în prezenţa bazelor [1936—1938]. Mecanismul catalizei cu trietilamină este următorul [1936]: trietilamina dă un complex solubil cu bis-fenolul sau gruparea hidroxil a unui oligomer care în mediu polar generează o pereche ionică cu participarea hidrogenului:



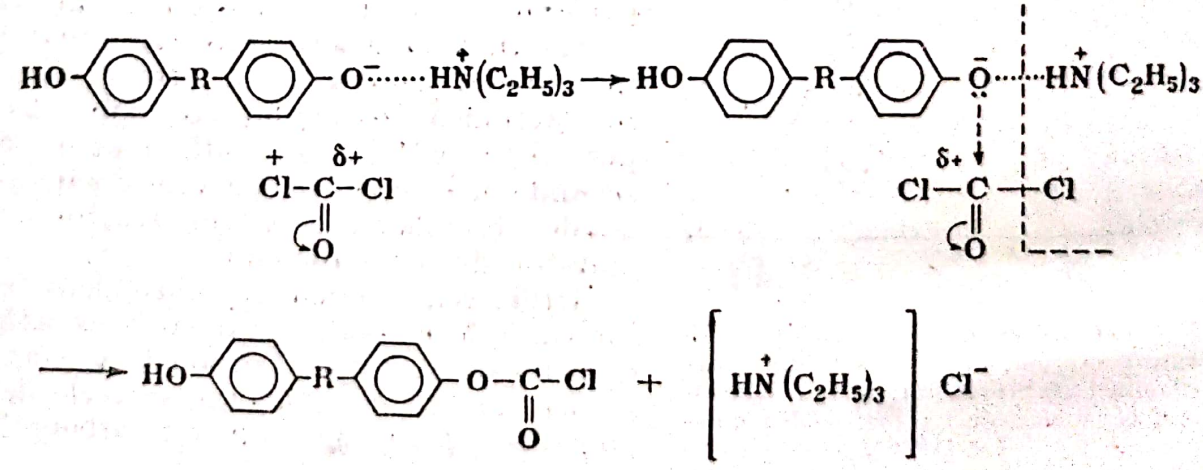
(3-270)

în continuare, printr-un atac nucleofil între fosgen şi complex se formează o legătură cu participarea electronilor liberi ai oxigenului fenolic conform schemei:



(3-271)

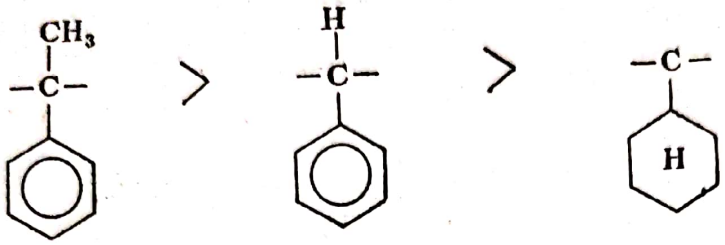
sau



Clorhidratul în faza apoasă interacţionează cu baza punînd în libertate trietilamina :

$$[4HN^{+}(C_2H_5)_3]^{-}Cl + NaOH \rightarrow N(C_2H_5)_3 + NaCl + H_2O \qquad (3-272)$$

Stabilitatea şi energia de activare la descompunerea complecşilor trietilamină-bis-fenol este strîns legată de structura acestora din urmă [1936], respectiv de radicalii ataşaţi la atomul de carbon central al bis-fenolului *A* care pot fi aranjaţi în seria :



(3-273)

Descompunerea complexului cu di-(4-oxifenil)fenilmetan necesită energia de activare cea mai mare (18,3 kcal/mol) (fig. 224), în timp ce complexul cu 1,1-di-(4-oxifenil)ciclohexan reclamă numai 9,4 kcal/mol. Se desprinde concluzia că introducerea unui substituent electronodonor (CH_3—) la carbonul central, duce la creşterea densităţii electronice pe atomul de oxigen din grupa —OH, respectiv la mărirea electropozitivităţii hidrogenului, ceea ce creşte stabilitatea legăturii de hidrogen cu azotul din trietilamină.

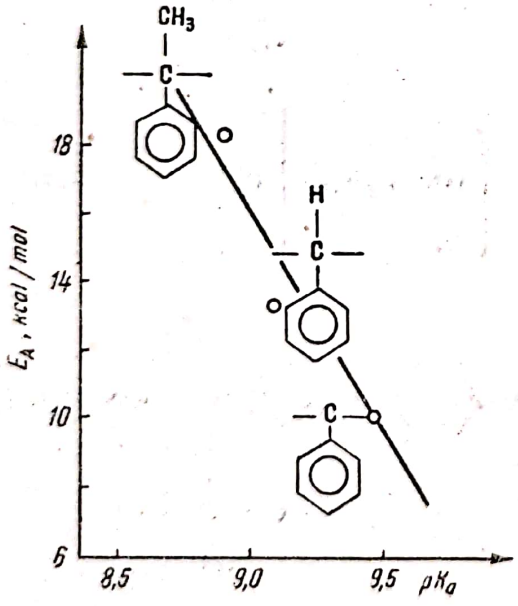


Fig. 224. Dependenţa energiei de activare a descompunerii complecşilor trietilaminei cu bis-fenoli funcţie de logaritmul constantei de ionizare a bis-fenolului [1936].

Sînt numeroase studii care privesc şi alţi factori care afectează procesul de obţinere al policarbonaţilor [1908, 1910, 2059, 2325, 2326]. Se remarcă în domeniu, investigaţiile privind îmbunătăţirea tehnicii de lucru în reacţia de fosgenare. Astfel, recent, D. T. Kokorev şi alţii [2328] propun utilizarea unui reactor ultrasonic pentru sinteza continuă a policarbonaţilor. Avantajele constau în micşorarea sensibilă a duratei de reacţie pentru aceeaşi conversie (94%) în polimer. Sub acţiunea ultrasunetelor interacţiunea fosgenului cu diolii dispersaţi în CH_2Cl_2 necesită numai 25 secunde în comparaţie cu cele 3600 secunde cît se lucrează într-un reactor cu agitator de 4200 rot/min.

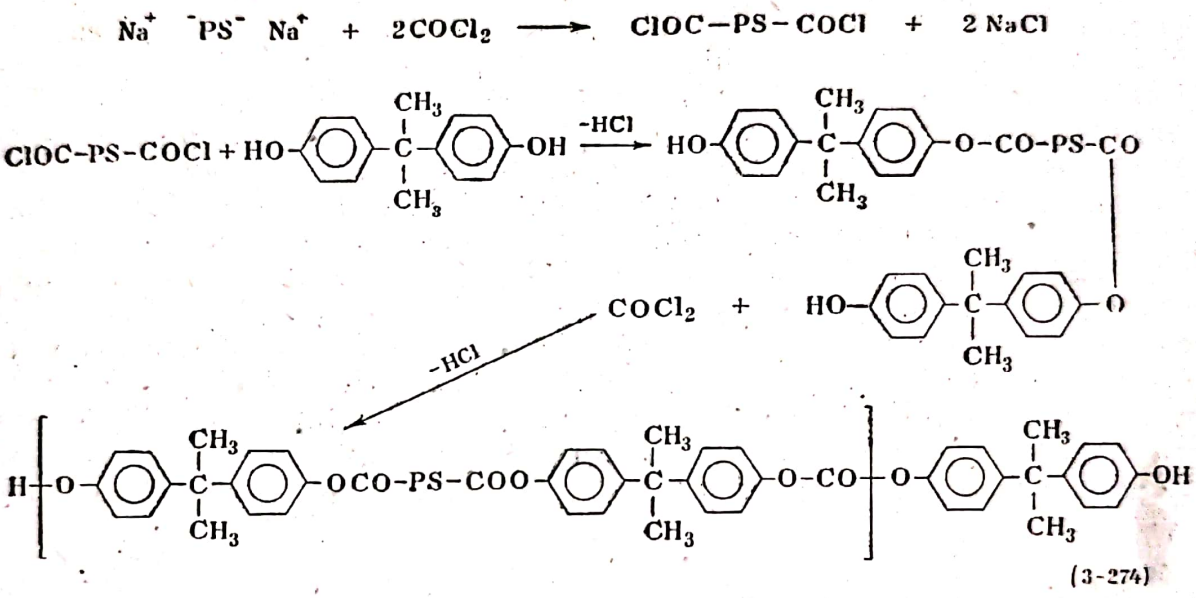
Utilizarea tehnicii de policondensare interfacială a condus la o gamă variată de polimeri cu grupări carbonat în lanţ. Printre aceştia se pot cita sintezele de polieter- [2329] şi poliester-carbonaţi

[2330], poliuretan carbonaţi [2331, 2332], policarbonaţi cu lanţ nesaturat [2333], cu fosfor [2334, 2335], siliciu [2336—2338] sau resturi ureice [2339] şi imidice [2340], în catenă.

Spre a completa trecerea în revistă a procedeelor de sinteză a policarbonaţilor, se impun menţionate lucrările lui H. Schnell şi L. Bottenbruch [1996] de polimerizare alcalină a carbonaţilor ciclici, proces care conduce la produşi cu masă moleculară foarte mare.

W. Sweeny [2341] realizează policarbonaţi aromatici de tip bis-fenol *A*, încălzind la 280°C sub vid copolicarbonatul din etilenglicol şi bis-fenol *A*. Ca produs secundar se elimină carbonatul de etilenă.

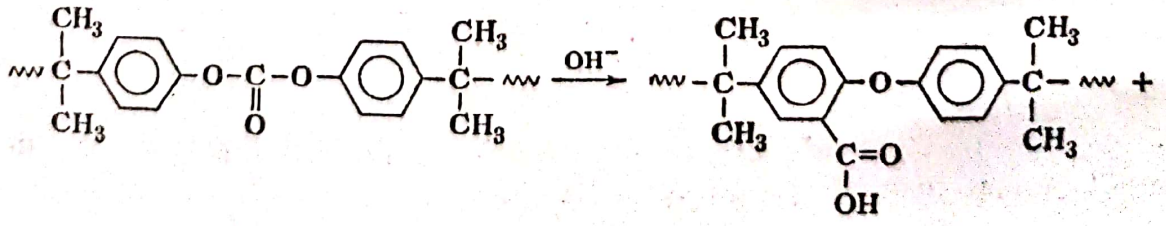
Este interesantă de asemenea metoda propusă de M. N. Berger şi colaboratorii săi [2342] de obţinere a bloc-copolimerilor pe bază de bis-fenol *A* şi polistiren, pe calea fosgenării α,ω-disodiupolistirenului.

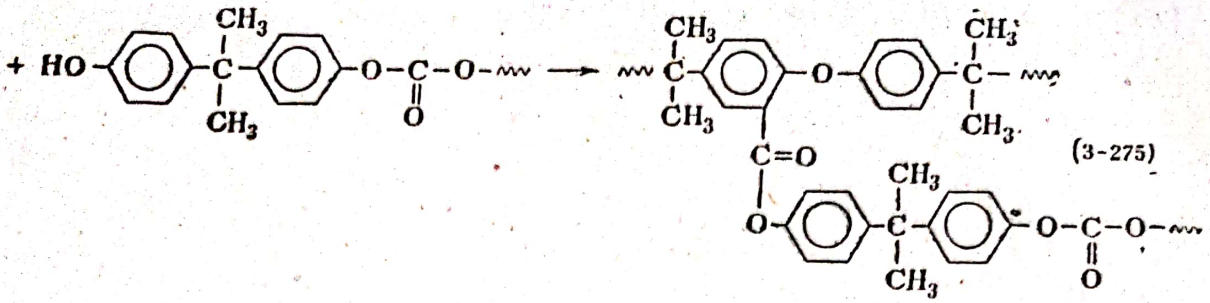


Produsele obţinute prezintă interesante proprietăţi reologice.

3.9.1.5.1. Stabilitatea policarbonaţilor

În general, policarbonaţii aromatici (pe bază de bis-fenol *A*) se caracterizează printr-o remarcabilă stabilitate chimică, fotochimică şi termică. Problema degradării acestor compuşi are în vedere acele procese în care ei participă pe parcursul unor sinteze insuficient controlate. De asemenea se poate polua mediul înconjurător cu resturi polimere a căror produse de combustie prezintă un grad ridicat de toxicitate. În timpul transesterificării, datorită condiţiilor dure de reacţie, mediul bazic folosit drept catalizator poate genera o serie de combinaţii secundare nedorite şi apariţia de grupări funcţionale ce conduc la ramificaţii sau reticulări [1780, 2315]:

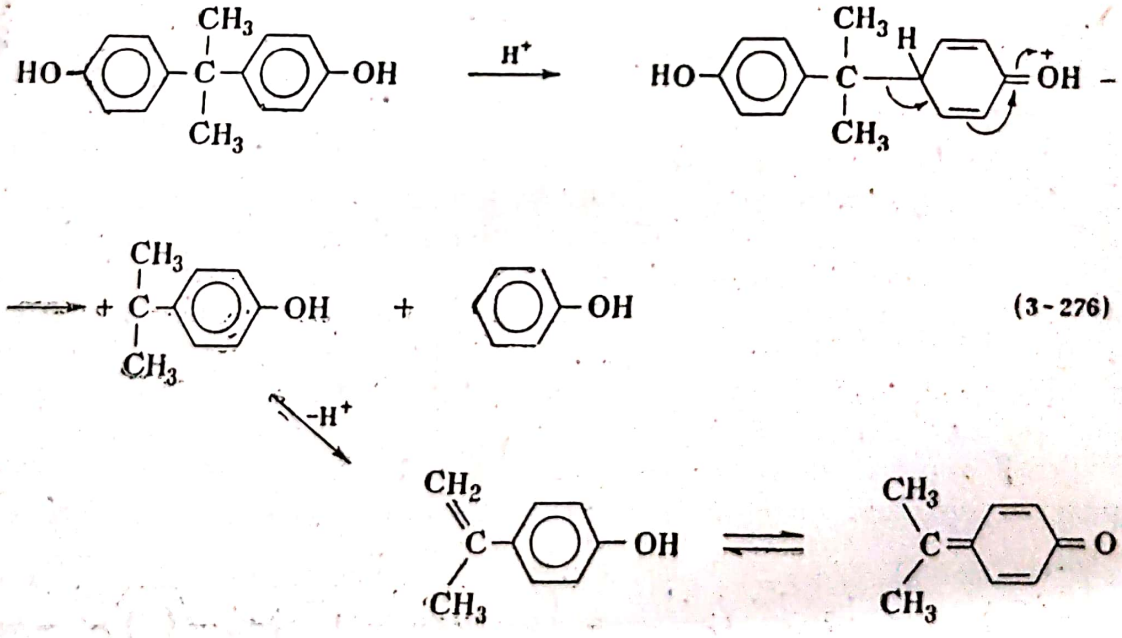




(3-275)

Sînt publicate numeroase studii asupra stabilităţii policarbonaţilor la acţiunea temperaturii [2343—2352], luminii [2353], radicalilor liberi 2354], a radiaţiilor, agenţilor hidrolitici sau oxidanţi [2346, 2355].

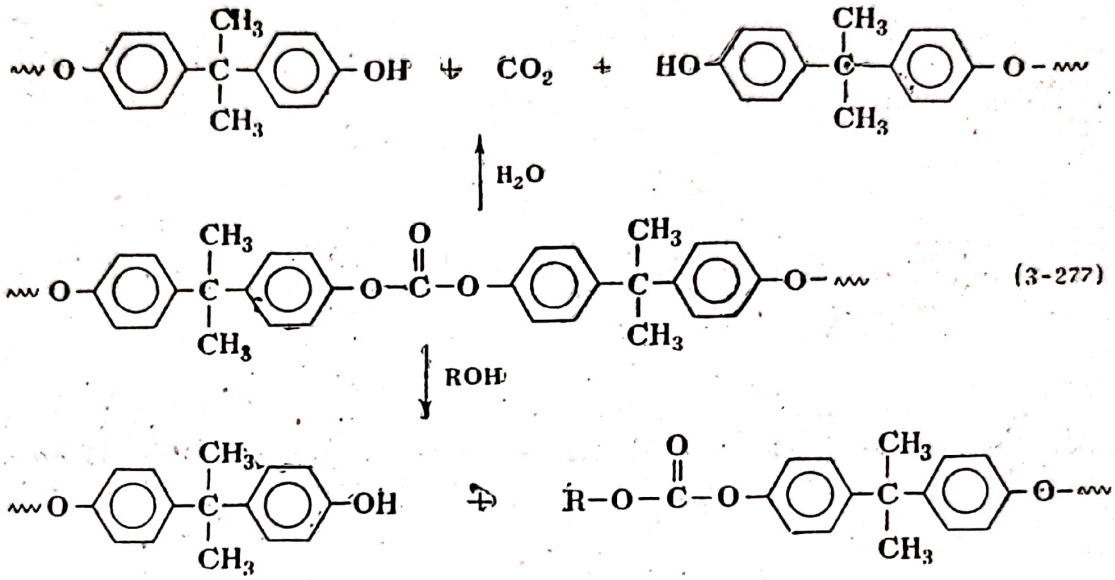
Potrivit datelor prezentate de A. Davis şi J. H. Golden [2349] degradarea termică a policarbonaţilor în vacuum implică scindarea statistică a catenei macromoleculare, iar dacă produsele sînt îndepărtate continuu din sistem, polimerul reticulează conducînd la gel. Procesul de descompunere se caracterizează prin două trepte [2348, 2351] : în prima rezultă produse volatile şi lanţuri scindate cu punct de fierbere ridicat, în cea de a doua se formează mari cantităţi de CO şi CO_2. Experimental au fost identificate 10—15 produse volatile în descompunerea policarbonaţilor comerciali. În genere, rezultă cantităţi moderate de metan, procente mici de alte hidrocarburi alifatice pînă la C_5, metanol, acetaldehidă şi diverşi compuşi aromatici [2351]. În rezidiul lichid rămas după scindarea lanţurilor s-a identificat fenolul şi diferiţi compuşi substituiţi ai acestuia cum sînt: etilfenol, isopropilfenol, isopropenilfenol, crezoli rezultaţi probabil din descompunerea produsului principal de degradare — bis-fenolul *A* — prin protonare [2348].



(3-276)

Produse similare pot să rezulte şi sub acţiunea radiaţiilor *UV* [2353], deşi nu dispunem încă de probe edificatoare.

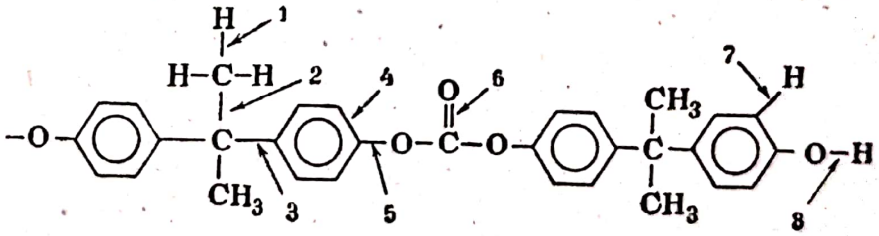
L. H. Lee [2348] propune o schemă generală de descompunere a policarbonaţilor aromatici (bis-fenol *A*) bazîndu-se pe identificarea produselor de degradare la 475 °C sub vid şi în aer, precizînd totodată că la temperaturi mai mari de 450 °C au loc o serie de reacţii rapide şi complexe. Potrivit opiniei sale în primul stadiu au loc în general procese de depolimerizare de tipul alcoolizei sau hidrolizei (sub acţiunea apei şi alcoolilor apăruţi după o prealabilă oxidare termică a polimerului) şi descompunerea hidroperoxizilor :



În cel de al doilea stadiu, la temperaturi mai mari, cînd energia termică depăşeşte energia diferitelor legături chimice din polimer (tabela 257) începe degradarea statistică rapidă a lanţului macromolecular.

Tabela 257

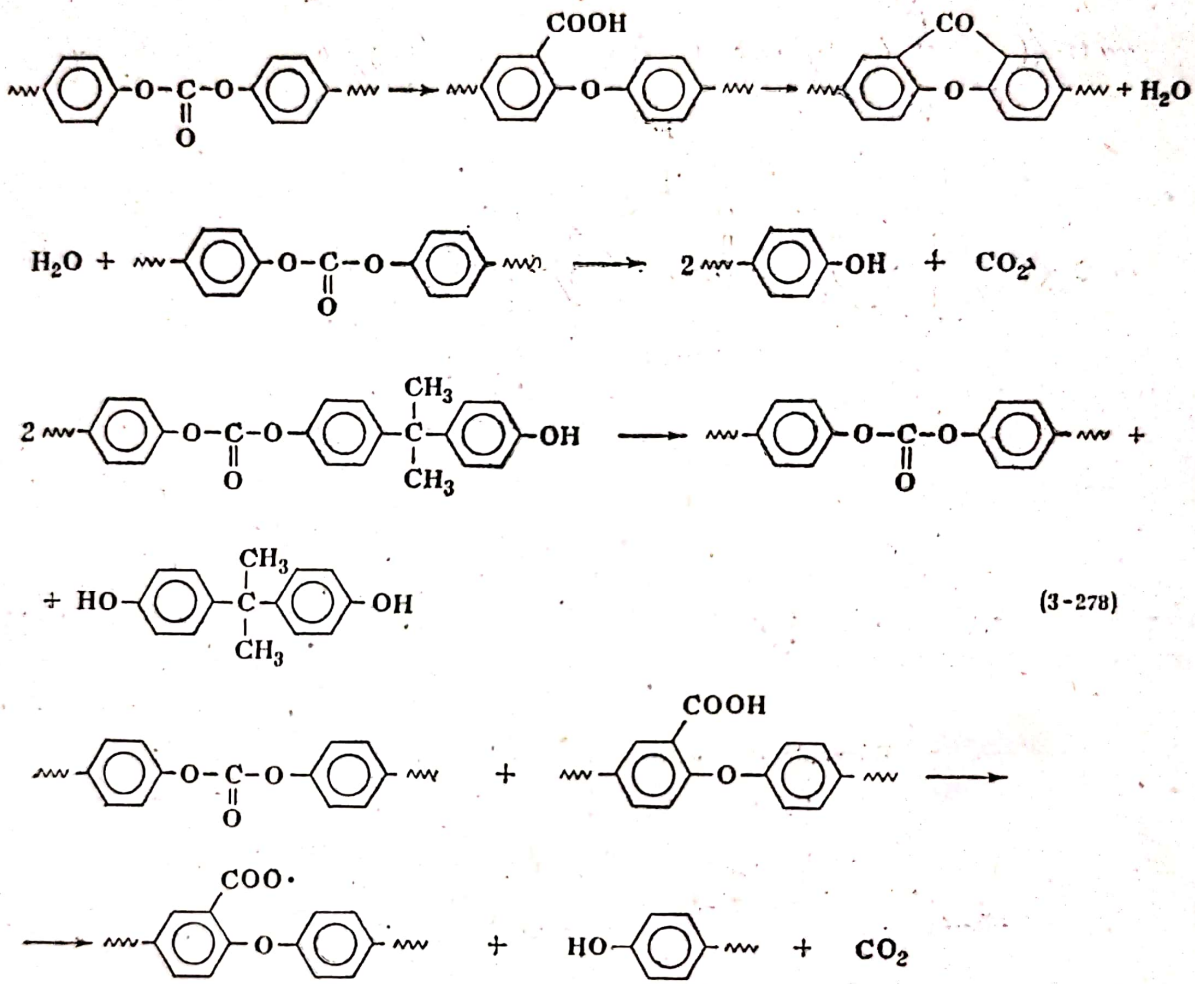
Energiile de legătură din policarbonat [2348]



Nr. legăturii	Tipul de legătură	Energia de legătură, kcal/mol.
1	C–H	98,7
2	C–CH_2	60,0
3	C–C	82,6
4	C=C	147,5
5	C–O	85,5
6	C=O	176,0–179,0
7	C=C–H	102,0
8	O–H	101,5

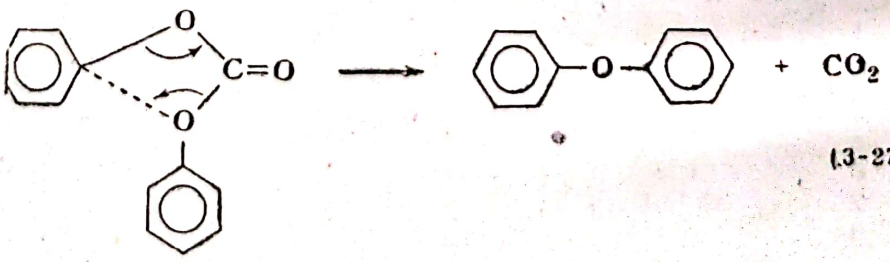
Pe baza unor studii efectuate cu ajutorul substanţelor model, A. D a v i s şi J. H. G o l d e n [2346, 2350] ajung la concluzia că sub 500°C nu se petrec reacţii radicalice ci regrupări ale funcţiei —O—C—O— cu
‖
O

generarea acidului 2-fenoxibenzoic care participă ulterior la formarea eterului difenilic, fenolului, fenil-2-fenoxibenzoatului alături de CO_2 şi CO :



(3-278)

Una din reacţiile importante proprii procesului distructiv este decarboxilarea grupei carbonat [2346, 2348] care decurge după următorul mecanism [2348] :



(3-279)

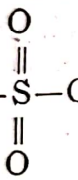
Z. Sobiczewski și colaboratorii [2343, 2344] realizează un amănunțit studiu al degradării termice la policarbonați clorurați stabilind că funcție de mediul înconjurător pot avea loc reacții de declorurare în intervalul 220—320 °C. Principalele produse puse în evidență sînt Cl_2, HCl, CO_2 și o serie de compuși cristalini de tipul 4,4′-diclordifenilcetonei și bis-(3,4,5-triclorfenil)cetonei, ultimul prezentînd două temperaturi de sublimare.

Este de reținut că, deși se cunosc valorile energiilor de legătură din unitățile de policarbonat, este greu de prevăzut modul în care se va desfășura termodistrucția deoarece, concomitent cu scindarea lanțului macromolecular se petrec și alte reacții de decarboxilare, hidroliză, reticulare, eliminare de hidrogen, dehidratare etc [2348].

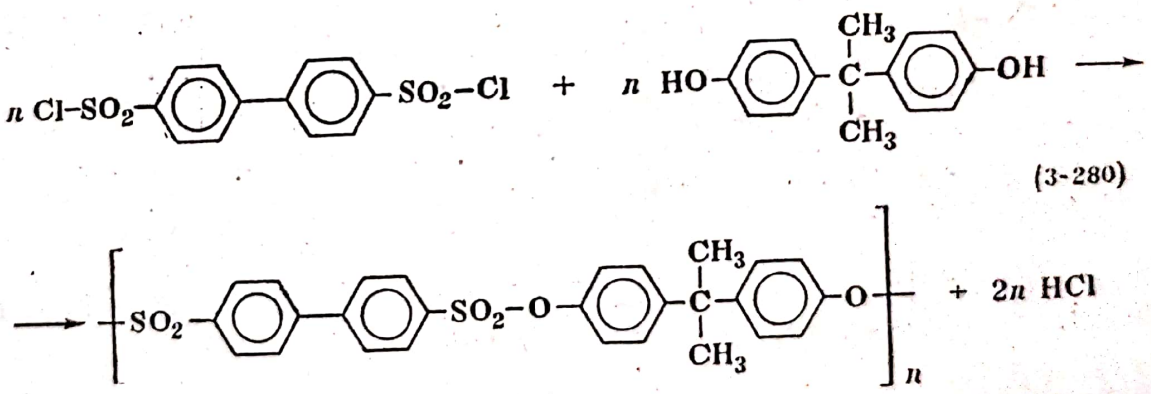
3.9.2. ALȚI POLIMERI DE TIP ESTERIC

3.9.2.1. Polisulfonați

Polimerii care conțin în catena de bază gruparea funcțională internă



(polisulfonați), sînt foarte puțin studiați. Primele indicații datează din jurul anului 1960 cînd A. J. Conix și U. L. Laridon [1922] aplicînd procedeul de policondensare interfazică, realizează sinteza unor polisulfonați aromatici din disulfocloruri și bis-fenoli, compuși care amintesc prin structura lor de poliarilați:



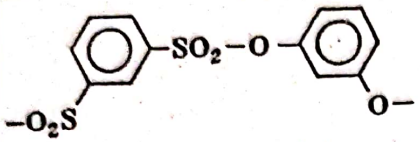
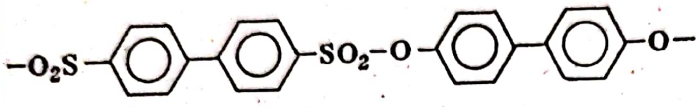
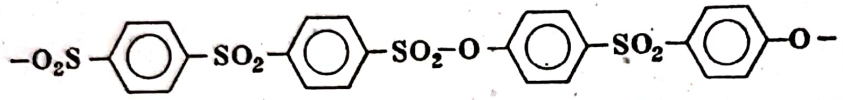
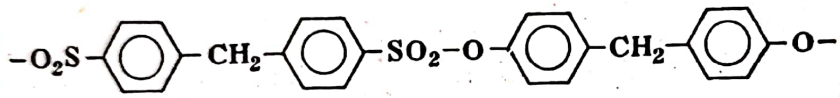
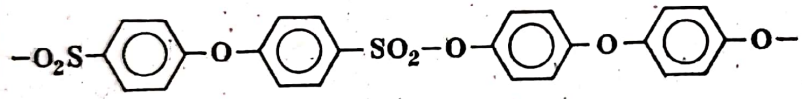
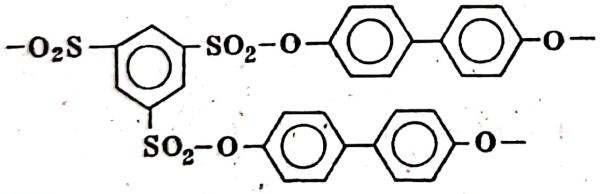
(3-280)

Ulterior, polisulfonați de natură aromatică sînt preparați de către D. W. Thomson și G. F. L. Ehlers [2356], care reușesc sinteza unor produse cu mase moleculare de ordinul 50 000 și un interval de topire cuprins între 200 — 250 °C (tabela 258). O parte din polisulfonați probează o bună stabilitate termică sub azot pînă la 300 °C.

E. V. Kuznețov și colaboratorii [2357] descriu polisulfonați cu fosfor în lanț obținuți din compuși organo-fosforici cu două

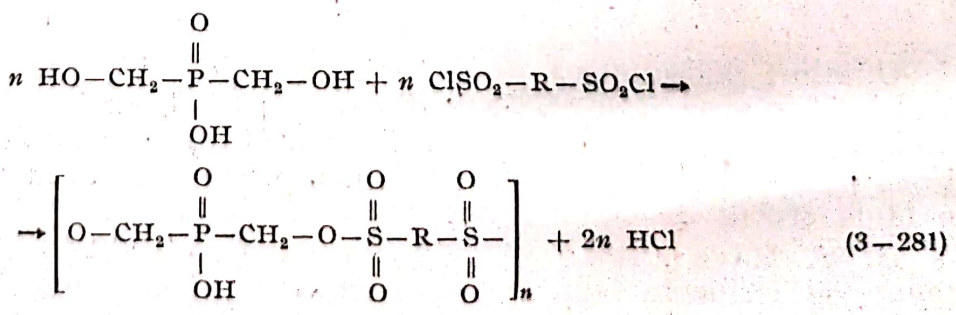
Tabela 258

Câteva proprietăți fizice ale polisulfonaților [2356]

Unitatea structurală	Temperatura de sinteză, °C	* η_{inh}	Interval de topire, °C
	25	0,14	150–160
	25 70	0,42 0,62	190–200 250–260
	70	0,37	270–280
	25 70	0,10 0,31	180–190 200–210
	70	0,20	170–180
	70	0,45**	190–200

* 0,25 g polimer, în 100 ml DMF, la 30°C.
** Fracția solubilă.

trei sau patru grupe metilolice și disulfocloruri aromatice (R = benzen-toluilen, clorbenzen-, difenil-, naftalen-) conform schemei:



(3–281)

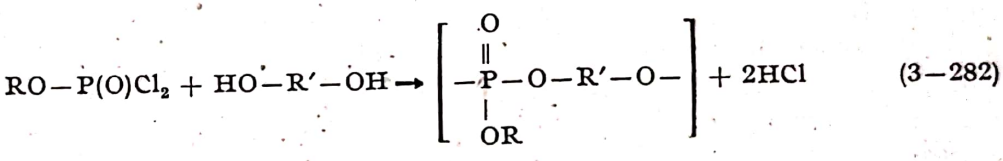
Polisulfonații pot fi prelucrați sub formă de pelicule sau filme transparente cu o tenacitate de 6—9 kg/mm², modul de elasticitate de 240—320 kg/mm², parametri ce se pot uneori îmbunătăți prin întindere.

3.9.2.2. Polifosfați. Polifosfiți

În ultima vreme s-au înregistrat date privind sinteza și proprietățile poliesterilor de tip polifosfat și polifosfit menționîndu-se că aceste produse au unele însușiri tehnice interesante (inflamabilitate redusă, termostabilitate, adezivitate sporită) consecință a introducerii noului element din lanțul polimerului organic.

De la început se impune precizarea că sinteza poliesterilor acidului fosforic nu se poate realiza prin esterificare directă cu dioli. Metodele cunoscute presupun:

— Policondensarea în topitură a diclorurilor acidului dialchil(aril) fosforic cu diolii aromatici [2358] sau alifatici [2359] în prezența metalelor alcalino-teroase ori a hidroxizilor drept catalizatori.

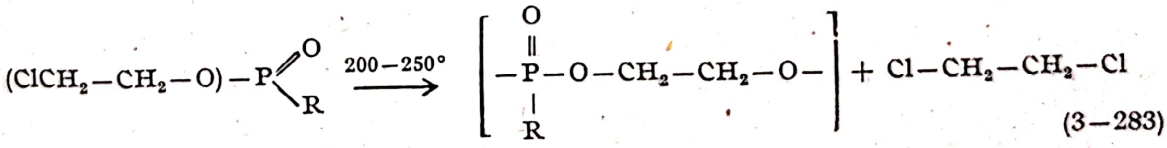


(3—282)

unde: R,R′ — pot fi radicali alchilici sau arilici.

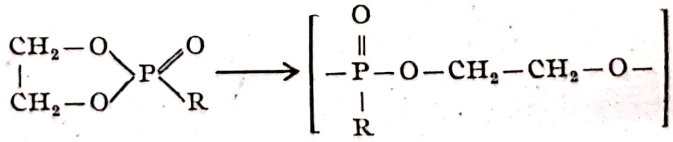
— Policondensarea interfazică [2212] a compușilor dihidroxilici aromatici cu diclor anhidridele acidului fosforic și acizilor fosfinici permite realizarea de poliesteri cu mase moleculare mari, oarecare stabilitate la hidroliză și bune proprietăți mecanice. Prin acest procedeu s-au obținut polifosfați cu mase moleculare de pînă la 25 000. Drept acceptori de acid clorhidric se utilizează îndeosebi bazele anorganice sau carbonații metalelor alcalino-teroase.

— Omopolicondensarea cloretilfosfaților cu eliminare de 1,2-dicloretan [2360, 2361]:



(3—283)

precum și procedee de polimerizare a fosfaților sau fosfonaților ciclici [2362]:



(3—284)

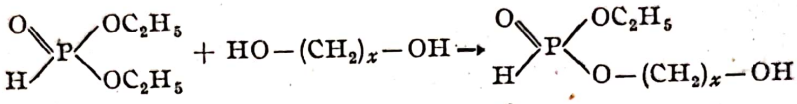
unde R = H, alchil, aril, vinil etc.

— Procedeul de transesterificare al esterilor acizilor fosforului trivalent (fosfiți și fosfoniți) cu diolii conduce la cicluri sau produse cu masă moleculară joasă ușor hidrolizabile.

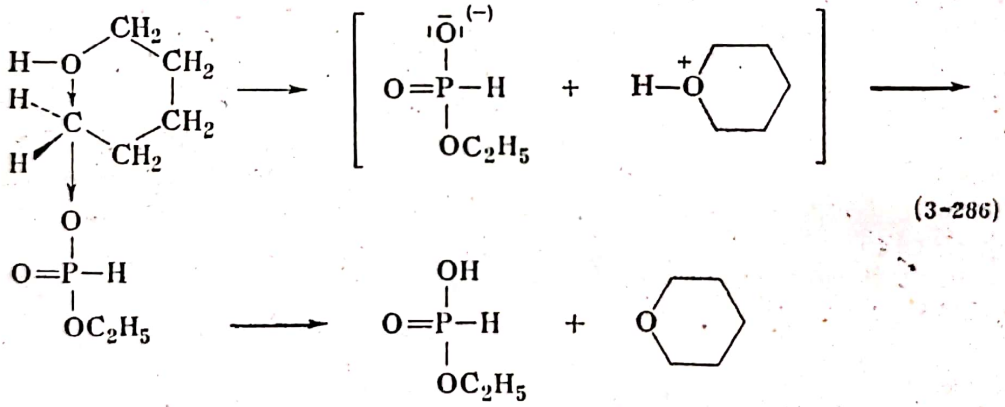
K. A. Petrov și colaboratorii [2363] remarcă totuși sinteza unor poliesteri cu mase moleculare de 40—150 000 plecînd de la dietilfosfit și glicoli superiori de tipul 1,5-pentandiolului, 1,6-hexandiolului, di- și trietilenglicol, pentaflorpentandiol, 1,4,3,6-dianhidrosorbitol, p-dioximetilbenzen. Introducerea în reacție a diolilor-1,4, conduce într-adevăr la un amestec de fosfiți ciclici, tetrahidrofuran și combinații macromoleculare.

Polialchilenfosfiții se oxidează ușor cu NO_2 la polialchilenfosfați [2364] obținîndu-se rășini utilizabile în schimb de ioni.

Într-un studiu recent W. Vogt și S. Balasubramanian [2190] ajung la concluzia că, printr-o policondensare a dietilfosfitului cu glicoli de tipul $HO-(CH_2)_x-OH$, se obțin poliesteri cu mase moleculare considerabile, numai dacă $x \geqslant 6$. În cazul 1,5-pentandiolului și 1,4-butandiolului rezultă cantități apreciabile de eteri ciclici ca tetrahidrofuran și tetrahidropiran, după următorul mecanism:

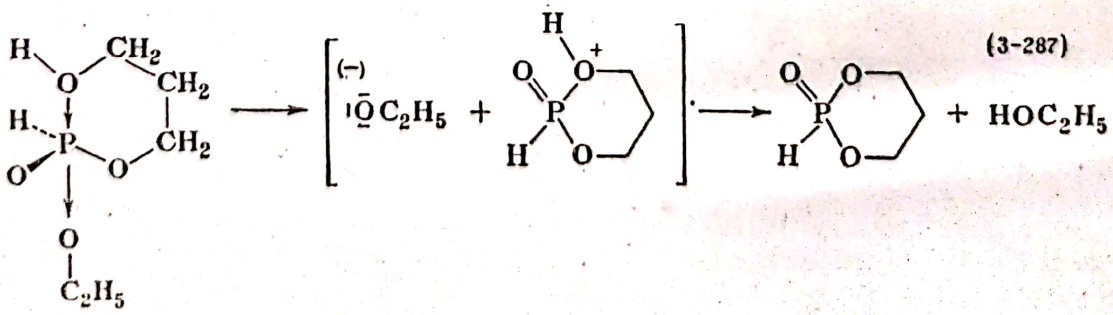

(3—285)

Acest stadiu este comun tuturor diolilor. În etapa a doua se formează intermediar un ciclu de șase (cinci) termeni care generează, pe seama unei substituții nucleofile interne, un anion al acidului monoester fosforic și un oxo-ion de tetrahidropiran. Prin desprinderea protonului de cation se formează gruparea acidă P—OH incapabilă să condenseze cu diolii în condițiile experimentale specificate.


(3-286)

Similar se desfășoară și reacția cu 1,4-butandiol.

Cu 1,3-propandiolul se obține esterul ciclic 2-hidro-2-oxo-1, 3, 2-dioxafosforanic (75—85%) alături de mici cantități de oligomeri cu masă moleculară joasă și structuri eterice.


(3-287)

Drept regulă generală se desprinde teza că produsele principale ale reacţiei dintre dietilfosfit şi dioli rezultă totdeauna prin intermediul ciclurilor cu 5 sau 6 termeni, proces care cunoaşte viteza de reacţie cea mai mare. Policondensarea la compuşi macromoleculari are loc cu viteză foarte mică, fiind practic nesesizabilă în cazul formării ciclurilor din starea de tranziţie [2190, 2363].

3.9.2.3. Polianhidride

Există studii laborioase asupra sintezei şi proprietăţilor polianhidridelor, deşi aplicaţiile practice se lasă încă aşteptate datorită sensibilităţii foarte mari a polimerilor la hidroliză. Se preconizează, de exemplu, ca fibrele polianhidridice să se utilizeze în scopuri medicale şi eventual conjugate cu alţi polimeri.

Informaţii consistente asupra polianhidridelor oferă A. J. Conix [2365], N. Yoda [2366, 2367], H. Sawada şi A. Yasue [2368]. După lucrările acestora se disting următoarele tipuri de polimeri:

— polianhidride alifatice;
— polianhidride aromatice;
— polianhidride heterociclice;
— polianhidride mixte.

Principala metodă de sinteză a polianhidridelor apelează la policondensarea termică sub vid a anhidridelor mixte ale unui acid bibazic cu anhidridă acetică. În acest mod A. Conix [2365] obţine polianhidride din acizi de tipul $HOOC-C_6H_4-R-C_6H_4-COOH$ conform reacţiei:

$$n\ CH_3-CO-O-CO-C_6H_4-R-C_6H_4-CO-O-CO-CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow -[CO-C_6H_4-R-C_6H_4-CO-O-]_n + n\ CH_3-CO-O-CO-CH_3 \qquad (3-288)$$

unde $R = -C(CH_3)_2$; O; $(CH_2)_n$; $-O-(CH_2)_n-O-$; $-S-(CH_2)_n-S-$; $-O(CH_2)_n$.

De interes sporit sînt polianhidridele aromatice, mixte şi parţial cele heterociclice care prezintă o remarcabilă stabilitate termică şi o mai bună rezistenţă la hidroliză [2366, 2367]. În acest sens se detaşează polianhidridele acizilor tereftalic şi 2,2-bis-(4-carboxifenil)propanoic, ale căror puncte de fuziune se situează la 400 °C şi respectiv 238—240 °C.

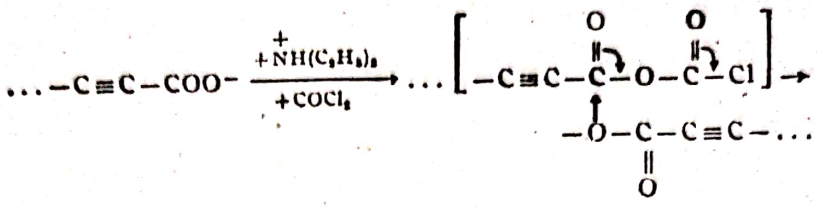
Relativ recent I. Sopov [2369] încearcă sinteza unor polianhidride ale acizilor acetilendicarboxilici în prezenţa fosgenului şi trietilaminei drept catalizator:

$$HOOC-C\equiv C-COOH + 2n\ (C_2H_5)_3N + n\ COCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow H-[OOC-C\equiv C-CO]_n-OH + n\ CO_2 + 2n\ [NH(C_2H_5)_3]^+Cl^- \qquad (3-289)$$

Se pare că o astfel de reacţie este însoţită de eliminarea CO_2 şi formarea unei poli(etilenceton)anhidride:

$$(C_2H_5)_3N.HO-[CO-C\equiv C]_n--[CO-C\equiv C-CO-O-CO-C\equiv C]_m--CO-C\equiv C-$$
$$-COOH.N(C_2H_5)_3$$

care reprezintă un polimer tipic policonjugat, negru cu o viscozitate anormală a soluției și cu un semnal *RES* relativ îngust (5,3 Oe). Mecanismul după care se obțin grupările anhidridică și cetonică poate fi schematizat prin următoarele reacții:

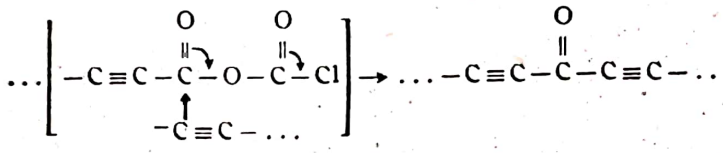


$$\ldots{-}C{\equiv}C{-}CO{-}O{-}CO{-}C{\equiv}C{-}\ldots + 2\ NH(C_2H_5)_3Cl + CO_2 \qquad (3-290)$$

Anionul $-C \equiv C-COO^-$ participă într-o serie de procese ce implică complexul intermediar de mai sus, și reacții din care rezultă CO_2, simultan cu o grupare cetonică:

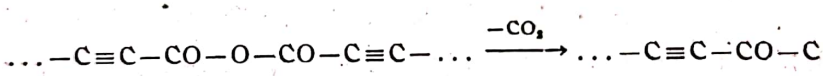
$$\ldots{-}C{\equiv}C{-}COO^- \text{ -} \ldots{-}C{\equiv}C^- + CO_2$$
$$\ldots{-}C{\equiv}C^- + H^+ \text{ -} \ldots{-}C{\equiv}CH \qquad (3-291)$$

sau



(3–291a)

Nu este exclus ca încă de la începutul sintezei polianhidridei, prin eliminare de CO_2 să apară gruparea cetonică:



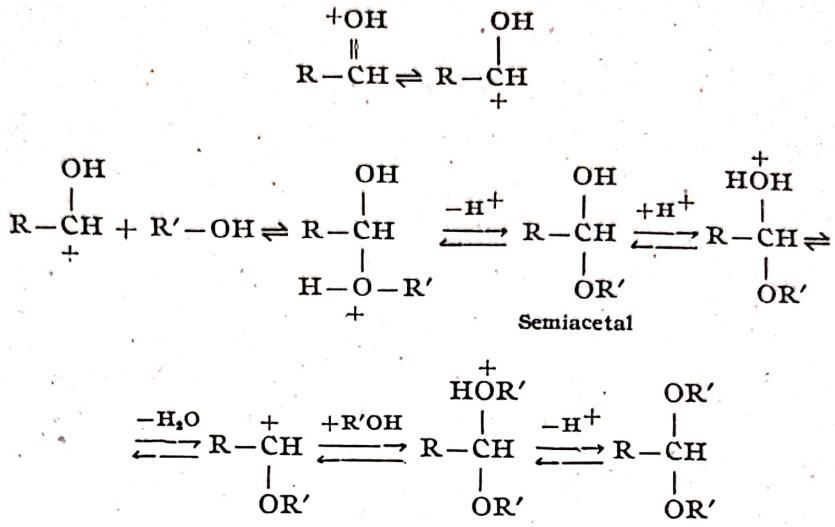
(3–292)

3.9.3. POLIETERI. POLIACETALI

Legătura internă —C—O—C— este caracteristică unui grup foarte mare de polimeri (poliacetali, polialdehide, rășini epoxi, polioxetani, rășini fenoxi, policetone etc) cunoscuți sub denumirea generală de polieteri. Totuși, numai un număr restrîns dintre aceștia corespund metodelor și mecanismului de policondensare pentru care este caracteristică o succesiune de reacții însoțite de eliminarea unui produs micromolecular.

Poliacetalii obținuți prin condensarea diolilor cu aldehidele, reprezintă un tip particular de polieteri [2370], care posedă în lungul lanțului macromolecular, ca funcție de legătură, gruparea comună nepolară C—O—C. Prezența unei astfel de legături, în cazul polieterilor în general, conferă polimerilor o flexibilitate pronunțată a catenei macromoleculare și un punct de tranziție de ordinul II, coborît.

Reacţia aldehidelor cu diolii este catalizată de acizi Brönsted (acid metandisulfonic, *p*-toluensulfonic) sau Lewis ce coordinează cu oxigenul din grupa carbonil după următorul mecanism:



(3—293)

Potrivit acestui mecanism, trecerea semiacetalului la acetal este o reacţie de tip S_N1.

E. Schonfeld [2370, 2371] investighează sinteza unei serii omoloage de poliformali prin reacţia α,ω-glicolilor cu cinci sau mai mulţi atomi de carbon, sau legături tioeterice în catenă şi formaldehida [2371]. Poli (metilenacetalii) preparaţi din 1,5-pentandiol şi diverse aldehide [2370] au scos în evidenţă faptul că viscozitatea polimerilor corespunzători primilor patru membri ai seriei, variază invers cu lungimea radicalului aldehidic (tabela 259). De asemenea, o comparaţie a viscozităţii poli(oxipropilen) glicolului,-polieter cu raportul carbon: oxigen din catenă de 2 : 1, — cu poli(metilenacetalul) în care acest raport este de 3 : 1, indică o diminuare semnificativă a viscozităţii odată cu creşterea concentraţiei în oxigen eteric.

Tabela 259

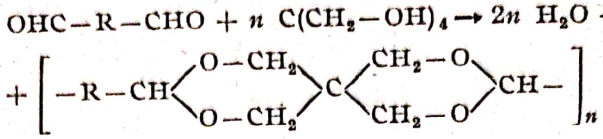
Unele proprietăţi ale poliacetalilor preparaţi din 1,5-pentandiol cu diferite aldehide [2370]

Aldehida	$\overline{M}_n$	Viscozitatea, C.P.
Para-formaldehidă	1 000	—
Paraaldehidă	930	880
n-Propionaldehidă	825	715
Para-n-butiraldehidă	1 460	470
n-Valeraldehidă	1 245	630

Toţi diolii seriei omoloage inferiori 1,5-pentandiolului prezintă o pronunţată tendinţă spre formare de cicluri cu 5,6 sau 7 termeni [1].

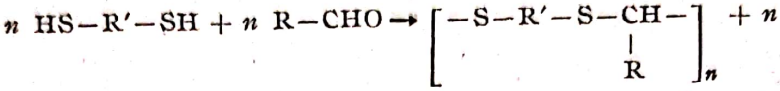
În literatură se redă sinteza unor acetali ciclici de tipul spiroacetalilor pe bază de pentaeritritol și diferite mono- sau dialdehide [2372—2374] sau a tioacetalilor în care diolii sînt substituiți cu ditioli [2375]:

a)



(3—294)

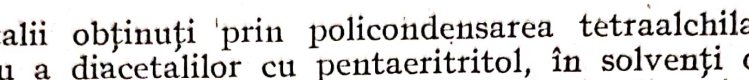
b)



(3—295)

Spiroacetalii obținuți prin policondensarea tetraalchilacetalilor, dialdehidelor sau a diacetalilor cu pentaeritritol, în solvenți organici sau în soluții apoase, prezintă structuri rigide, înalt cristaline, improprii pentru pelicule [2374]. Introducerea în polimer a dipentaeritritei, urmată de reticularea cu dianhidridă piromelitică produce micșorarea cristalinității, ceea ce permite formarea peliculelor rezistente și flexibile.

Structuri polieterice liniare au fost realizate prin policondensarea diolilor în prezența acizilor după următorul mecanism [2376]:

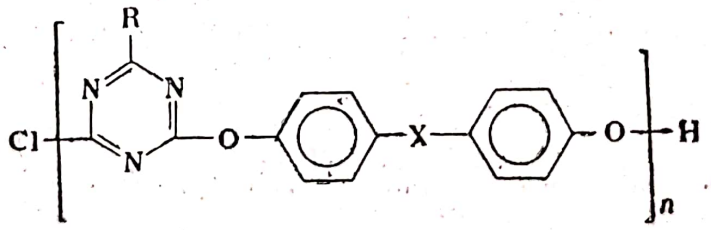


(3—296)

unde R poate fi un rest alifatic sau aromatic.

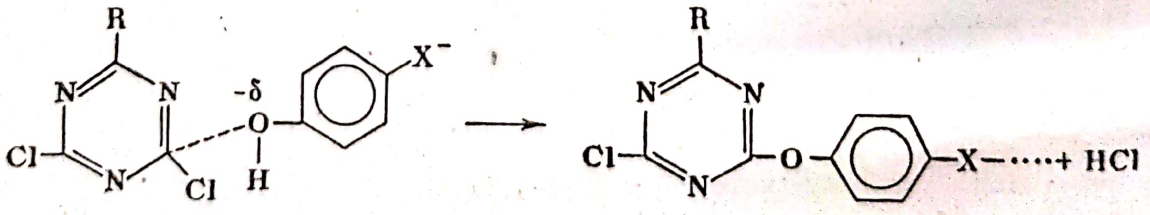
După acest procedeu s-a reușit sinteza polieterilor plecînd de la *p*-xililen glicol, dimetilolduren, dimetilolisoduren sau decametilenglicol [1780].

L. A. Koroleva și colaboratorii [2377] semnalează sinteza de polieteri la policondensarea în soluție a unor 2,4-diclor-sim-triazine substituite în poziția 6, cu bis-fenolii. Se lucrează la temperatura de fierbere a solventului inert (benzen, toluen, *p*-xilen, ditolilmetan, decalină, nitrobenzen etc) realizîndu-se produse cu următoarea structură:



unde: R = $-CH_3$, C_6H_5O-; X = $(CH_2)_2$, $C(CH_3)C_6H_5$, sau O

Reacția decurge după mecanismul S_N2, adică prin atac nucleofil la atomul de carbon al ciclului triazinic și formarea unei noi legături pe seama perechii electronice a atomului de oxigen din grupa hidroxi a bis-fenolului:

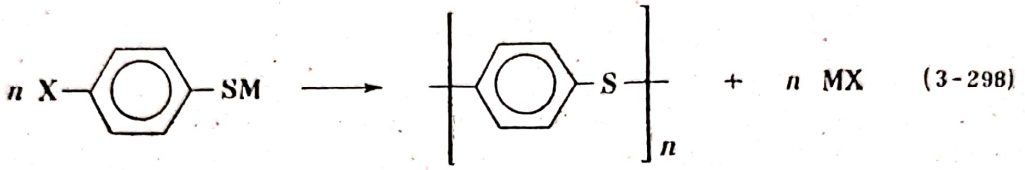


(3-297)

De altfel, mecanismul substituţiei nucleofile alifatice sau aromatice stă la baza sintezei unei largi game de polieteri semnalaţi în literatură [2378—2389].

Prin procedee similare de policondensare a tioglicolilor au fost obţinuţi politioeteri [2381]. Astfel, plecînd de la 1,6-hexandiol cu 1,6- şi 2,5-dibromhexan sau tetrametilen dibromură [2382], sulfură de sodiu şi bis-(clorometilsulfură) [2383], *p*-diclorbenzen, sulf şi sulfură de sodiu [2384, 2385], s-au produs polimeri de tip eteric cu sulf în catenă.

R. W. Lenz şi colaboratorii săi [2386] comunică sinteza unor politioeteri aromatici prin procedeul de omopolicondensare a unei serii de săruri metalice ale *p*-halotiofenolilor în care cel mai reactiv s-a dovedit *p*-bromtiofenoxidul de cupru:



(3-298)

unde: M = Li, Na, K, Cu; X = Cl, Br, I.

Din punct de vedere al conformaţiei catenare polieterii simpli (poliformaldehida, polietilenoxidul, polipropilenoxidul) se apropie mult de poliolefine (polietilenă; polipropilenă). Cu toate acestea stabilitatea termică a primilor este mult mai mică. Studii recente [2389] atestă că în astfel de polimeri legătura C—C, aflată în poziţia α faţă de funcţia esterică, este uşor labilizată încît procesul radicalic de degradare termică începe prin scindarea catenei în acest loc. Scindarea eterolegăturii C—O se produce după dezvoltarea reacţiei de distrucţie.

Sînt remarcabile preocupările privind stabilitatea la hidroliză a poliesterilor. În această direcţie D. J. Stanonis şi alţii efectuează un amplu studiu cinetic asupra influenţei lungimii catenei (n) în hidroliza unor polieteri din seria polioximetilenelor (poliformali) de tipul $RO-(CH_2-O)_n-R$, unde: $n = 1-3$ iar R este izopropil, etil, metil sau metoxietil [1866]. Se ajunge la concluzia că viteza de hidroliză a combinaţiilor seriei cu $n > 2$ va fi aceeaşi cu cea stabilită pentru poliformal cu $n = 2$; scindarea hidrolitică este ilustrată de următoarele reacţii (pentru formali simetrici):

$$R-O-CH_2-O-R + H^+ \rightleftharpoons R-O-CH_2-\overset{+}{\underset{|}{O}}\underset{H}{}-R \qquad \text{(Rapid)}$$

$$R-O-CH_2-\overset{+}{\underset{|}{O}}\underset{H}{}-R \rightarrow (R-O\overset{+}{C}H_2 \Leftrightarrow RO^+=CH_2) + HOR \qquad \text{(Lent)}$$

$$(R-O\overset{+}{C}H_2 \Leftrightarrow RO^+=CH_2) + H_2O \rightarrow RO-CH_2-OH + H^+ \qquad \text{(Rapid)} \qquad (3-299)$$

Procedeele de obţinere a structurilor polieterice sînt totuşi net dominate de metodele de polimerizare a combinaţiilor eterociclice sau carbonilice [2390].

3.9.4. POLIMERI CU FUNCȚIE INTERNĂ AMIDICĂ (–CO–NH–)

Combinațiile macromoleculare de tip amidic includ un număr impresionant de polimeri naturali (proteine, peptide) și sintetici (poliamide).

Dacă reținem numai produsele de sinteză macromoleculară, atunci e de precizat că gruparea funcțională amidică este specifică poliamidelor propriu-zise, rășinilor ureo-formaldehidice și poliureelor (ca poliamide ale acidului carbonic). Ultimele două clase de polimeri vor fi studiate însă separat.

Poliamidele, cunoscute și sub denumirea de nylonuri, corespund structurii generale:

$$-[OC-R-CO-NH-R'-NH]_n-$$

iar nomenclatura curentă a acestor produse sugerează natura și tipul substanțelor inițiale folosite în sinteză [3, 1780, 1850]. De exemplu, nylon-11 denotă că în obținerea polimerului s-a plecat de la acidul 11-aminoundecanoic; nylon-6,6 indică sinteza poliamidei prin policondensarea unei diamine cu un diacid cu cîte 6 atomi de carbon fiecare. Primul număr reprezintă de obicei diamina iar cel de al doilea diacidul [3].

Caracteristic pentru poliamidele liniare este repetarea grupării funcționale amidice în lungul catenei macromoleculare ceea ce asigură condiții pentru legăturile de hidrogen, respectiv formarea unor stucturi înalt cristaline. Un astfel de edificiu conferă remarcabile însușiri tehnice polimerilor amidici, motiv pentru care astăzi, ei sînt larg utilizați la producerea firelor, fibrelor, peliculelor, adezivilor sau a materialelor de construcție.

Primele informații de detaliu asupra principiilor ce stau la baza sintezei poliamidelor formulate de Carothers [1] au fost suficiente spre a impulsiona investigațiile în domeniu, în scopul obținerii unei impresionante game de produse, în special prin procedeul policondensării în topitură. Se manifestă, în general, o concentrare a eforturilor spre descoperirea unor produse cu proprietăți noi, ignorîndu-se, în parte, preocupările de elucidare a mecanismului de poliamidare. Cu toate acestea, însăși varietatea produselor sintetizate în ultimul timp nu poate fi comparată cu cea a poliesterilor deoarece, încă sub forma lor primară, fără prea multe modificări, poliamidele au trecut la producție de mare capacitate. Ultima perioadă se caracterizează prin asidue căutări de noi materii prime pentru obținerea poliamidelor sau a unor procedee de sinteză de mare eficiență dacă, de exemplu, ne gîndim la policondensarea la temperatură joasă [1908] sau polimerizarea ionică (alcalină) a ε-caprolactamei [2391].

3.9.4.1. Sinteza poliamidelor

Făcînd abstracție de metoda polimerizării ciclurilor sau a izocianaților, deoarece mecanismul acestor sinteze depășește preocupările acestui capitol, egăturile amidice se pot realiza din interacțiunea, într-un proces de poli-

condensare, a unor substanţe ce conţin grupări amino şi carboxil libere sau aflate în combinaţii de tipul esterilor, sărurilor aminice, cloranhidridelor, anhidridelor etc. Printre metodele clasice de policondensare se impune prin importanţă reacţia de amidare directă şi reacţia dintre clorurile acizilor dicarboxilici cu diaminele. Paralel s-au dezvoltat şi alte procedee care prezintă aplicabilitate restrînsă.

3.9.4.1.1. Reacţia de amidare

Amidarea directă a unui acid bibazic cu o diamină [1991], [2392—2398], sau a unui aminoacid [2399—2403] ce conţine un radical cu cinci sau mai mulţi atomi de carbon, presupune încălzirea reactanţilor la temperaturi ridicate şi presiuni reduse în vederea eliminării produselor micromoleculare. Diaminele cu acizii dicarboxilici pot forma intermediar sarea de diamină (sare nylon) [1780, 1850]. În practică aceasta este uneori izolată şi folosită ca atare în procesul de policondensare cînd se asigură automat stoichiometria grupărilor funcţionale:

$$n\ HOCO-R-COOH + n\ H_2N-R'-NH_2 \rightarrow [OCO-R-COO]^{2-}[H_3N-R'-NH_3]^{2+} \rightarrow$$

$$\rightarrow -[CO-R-CO-NH-R'-NH-]_n - + 2n\ H_2O \qquad (3-300)$$

La omopolicondensarea aminoacizilor alifatici, considerente structurale (numărul atomilor de carbon din moleculă) limitează raportul relativ la echilibru între polimer şi lactama corespunzătoare:

$$n\ H_2N-(CH_2)_x-COOH \rightarrow -[NH-(CH_2)_x-CO]^{-}_{n-m} + m\ \underline{NH-(CH_2)_x-CO} + n\ H_2O$$

$$\overset{+}{H_3N}-(CH_2)_x-COO^- \quad \Updownarrow \qquad (3-301)$$

Pentru valori ale lui $x < 5$ se formează cu precădere oligomeri ciclici în detrimentul compusului macromolecular [1].

În prezent se cunosc, un număr impresionant de polimeri de tip poliamidic variaţi ca structură, folosiţi atît în scopul obţinerii fibrelor sintetice cît şi a peliculogenelor, realizaţi prin diversificarea diaminelor sau diacizilor în poliamidare [2404—2409]. Astfel, foarte recent, J. S. Ridgway [2409] obţine poliamide avînd la bază 1,4-ciclohexan-bis-etilamină şi acizi alifatici dintr-o serie omoloagă. În urma sintezei sărurilor corespunzătoare, el separă structuri de formă *cis* şi *trans* care conduc final la polimeri izomeri cu interesante proprietăţi termice şi mecanice.

O modificare adusă procedeului de amidare constă în reacţia aminelor cu esterii arilici şi alchilici superiori ai acizilor dicarboxilici sau cu amidele acestora conform ecuaţiilor:

$$a)\ n\ H_2N-R-NH_2 + n\ R''OOC-R'-COOR'' \rightarrow H-[NH-R-NH-OC-R'-CO]_nOR'' +$$

$$+ (2n-1)\ HNR''_2$$

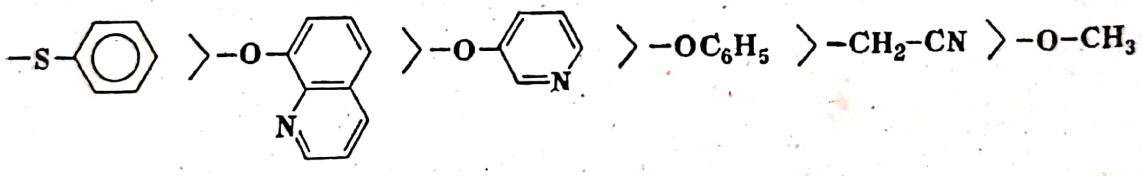
și

$$b) \quad n\ H_2N-R-NH_2 + n\ R''_2N-OC-R'-CO-NR''_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow H-[-NH-R-NH-OC-R'-CO-]_n-NR''_2 + (2n-1)HNR''_2 \qquad (3-302)$$

Se realizează în acest fel randamente foarte bune în polimer și o apreciabilă sporire a vitezei procesului. Există totuși o serie de restricții în aplicarea acestui procedeu. Unitatea structurală din polimer trebuie să conțină cel puțin nouă atomi spre a se preîntîmpina reacțiile de ciclizare [1850].

În acest sens se remarcă studiile efectuate de N. Ogata și colaboratorii privind sinteza poliamidelor avînd la bază interacțiunea diaminelor cu diesteri activi [2410, 2413], derivați succin-imidici [2411], S, S-ditioesteri [2412], sau cele de omopolicondensare a derivaților β-aminoacizilor [2413]. Similar, G. Maglio și alții [2414] obțin poliamide cu catene laterale lungi plecînd de la esteri *n*-alchilmalon-bis-fenilici și 1,6-diaminohexan. Masa moleculară și temperatura de fuziune a polimerilor sintetizați este în strînsă corespondență cu numărul grupelor metilenice din ramificație.

Policondensarea S,S-ditioesterilor, alifatici și aromatici, sau a diesterilor activi cu hexametilen diamina, în variați solvenți a scos în evidență reactivitatea diferită a reactanților funcție fie de natura radicalului din structura diacidului, $C_3H_7-SCO-R-CO-S-C_3H_7$, fie de tipul combinației utilizate în sinteza diesterului activ. Astfel, pentru S,S-ditioesteri se poate alcătui următoarea serie de reactivități a monomerilor față de hexametilendiamină [2412]: $-C_6H_4- > -(CH_2)_8- > -(CH_2)_4-$ în timp ce capacitatea de reacție a adipaților activi scade în ordinea [2410]:

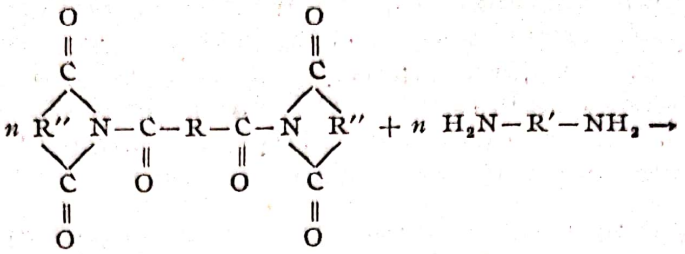


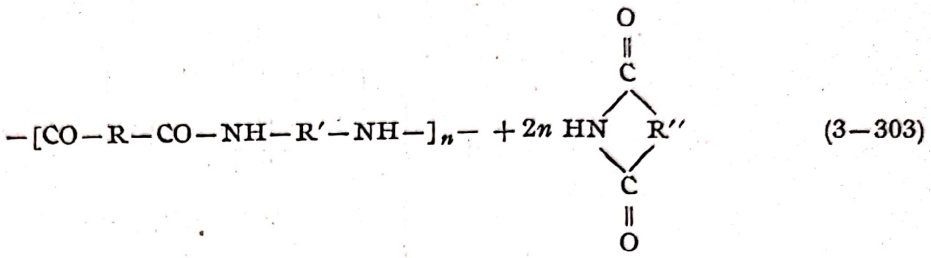
Se constată o activitate mai mare la tioesteri și la esterii ce conțin cicluri piridinice sau chinolinice, ceea ce se poate explica prin polaritatea ridicată a grupării carbonil în primele combinații, sau prin polarizarea legăturii dintre atomul de carbon al funcției carbonil și cea alcoxil, în cel de al doilea caz [2410]. Cele mai bune rezultate de poliamidare au fost obținute în solvenți aprotici, viteza reacției scăzînd în ordinea: DMSO > N-metilpirolidonă > DMF > cetone > benzen, ordine condiționată, probabil, atît de creșterea reactivității produselor intermediare în primii solvenți, cît și de modificarea solubilității poliamidei formate.

Este interesant, că masa moleculară a poliamidelor obținute din S,S-ditioesteri nu este afectată de variațiile de temperatură, în schimb crește cu concentrația monomerului în soluție [2412].

Policondensarea N,N'-adipoildisuccinimidei cu diferite diamine [2411] conduce la polimeri cu mase moleculare și randamente ridicate, caracteris-

tici prea puţin afectate de natura solventului; procesul este însoţit de eliminarea succinimidei ca produs secundar:

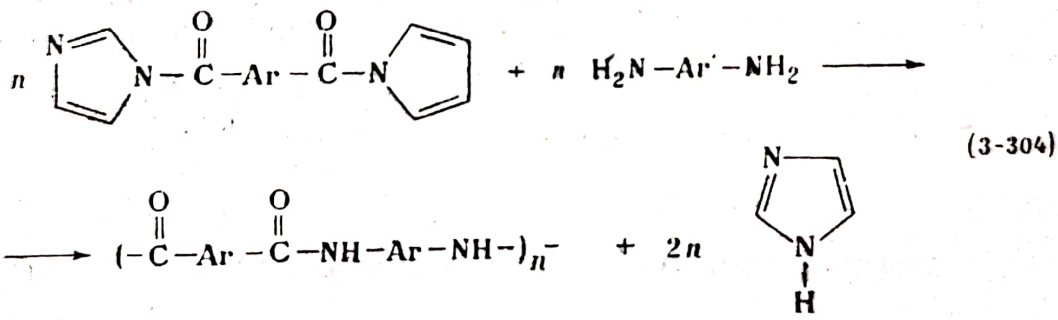




(3—303)

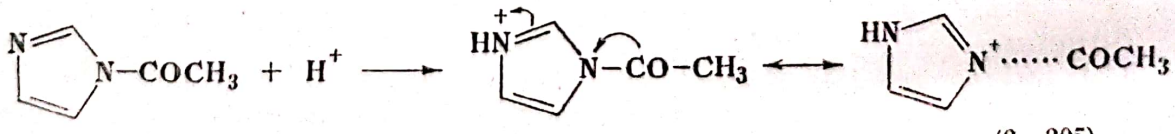
Se constată diferenţe sensibile în comportarea diaminelor faţă de N,N'-adipoildisuccinimidă; produsele aromatice intră în reacţie extrem de greu, dau randamente foarte mici, în timp ce diaminele alifatice reacţionează rapid, cu conversie practic cantitativă [2411].

Relativ recent, K. K u s e [2415] studiază posibilitatea obţinerii poliamidelor cu structură complet aromată printr-o reacţie de forma:



(3-304)

în care a fost utilizată cu succes izo-ftaloildiimidazolida ca agent de acilare al unei largi game de diamine aromatice (4,4'-diaminodifenileter, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-diaminodifenilsulfonă etc.) Mecanismul unei astfel de reacţii este puţin abordat. Prin analogie cu descompunerea hidrolitică a N-acetilimidazolului reacţia de poliamidare, în prezenţa acizilor protonici sau L e w i s ar decurge astfel: [2416]:



(3—305)

Sarea formată prin legarea hidrogenului la ciclul imidazolic, micşorează densitatea electronică pe ciclu, amplificînd valoarea sarcinii pozitive la azotul legat de grupa acil, care, ulterior, se va desprinde mult mai uşor.

Sînt puține informațiile asupra posibilității de obținere a poliamidelor din esterii aminoacizilor. Cu mult timp în urmă Carothers [1] comunică sinteza poliamidei nylon-6 din esterul etilic al acidului ε-aminocapronic. Ulterior, apar cîteva note [2413], [2417, 2418] asupra preparării nylonului-7 pe calea omopolicondensării etil-7-aminoadipatului [2417], sau asupra sintezei N-oxietilpoliamidei [2413, 2418] plecîndu-se de la derivații β-aminoacizilor. În acest ultim caz, alături de produsul macromolecular se formează și mici cantități de poliamidoesteri:

$$HO-CH_2-CH_2-NH_2 + \underbrace{CH=C}_{R,H}-COOR \rightarrow HOCH_2-CH_2-NH-\underbrace{CH-CH}_{R,H}-COOR$$

$$HO-CH_2-CH_2-NH-\underbrace{CH-CH}_{R,H}-COOR \rightarrow \begin{cases} -\left[\begin{array}{l} CH_2-CH_2-OH \\ | \\ N-\underbrace{CH-CH}_{R,H}-CO \end{array}\right]- + ROH \\ -[NH-CH_2-CH_2-O-\underbrace{CH-CH}_{R,H}-CO-] + ROH \end{cases} \quad (3-306)$$

Recent N. Ogata [2418], C. G. Overberger și colaboratorii [2419], N. Ogata și H. Tanaka [2420] comunică o interesantă metodă de sinteză a poliamidelor care permite efectuarea reacției chiar la temperatura camerei, ca urmare a îmbunătățirii reactivității monomerilor prin introducerea unor substituenți activi în structura lor.

Policondensarea diaminelor cu acizi dicarboxilici are loc cu deosebită ușurință în prezența trifenilfosfitului și a imidazolului în diferiți solvenți [2420]:

$$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R'-COOH + 2P(OPh)_3 \xrightarrow[DMF]{Imidazol}$$

$$2PhOH + 2(PhO)_2-\overset{O}{\overset{\|}{P}}H + -[HN-R-NH-CO-R'-CO]- \quad (3-307)$$

Este posibil, ca procesul să decurgă prin intermediul unei amide mixte provenită din acid dicarboxilic și fenilfosfitanhidridă care ulterior prin aminoliză produce amida:

$$R-COOH + (PhO)_3P \xrightarrow{Imidazol} R-CO-O-P(OPh)_2 + PhOH$$

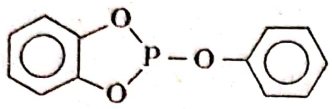
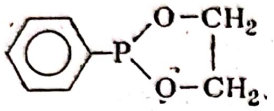
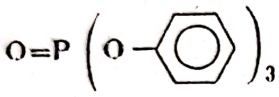
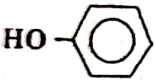
$$R-CO-O-P(OPh)_2 + R'-NH_2 \rightarrow R-CO-NH-R' + (PhO)_2POH \quad (3-308)$$

Structura fosfiților utilizați are importanță pentru procesul catalitic în desfășurarea reacției (tabela 260). Derivații aromatici probează o eficiență catalitică maximă, în timp ce, alchil fosfiții sau fosfații sînt complet ineficienți. De remarcat că, din toate bazele testate, cel mai puternic efect îl are imidazolul [2420].

O altă modificare a reacției de poliamidare presupune acidoliza acilderivaților diaminici cu acizi dicarboxilici [1827] sau policondensarea

Tabela 260

Efectul catalitic al fosfiţilor sau fosfaţilor în reacţia de obţinere a nylon-6,6 [2420]*

Compus fosforic		Durată, h	Conversie, %
Tipul	mol/mol		
$P(OC_6H_5)_3$	3,04	43	100
	3,04	45	85
$P(OC_2H_5)_3$	3,04	43	12
	3,04	44	0
	3,04	46	0
H_3PO_4	3,04	46	0
Fără catalizator	0	44	0
	3,04	44	0

* Concentraţia monomerului 1 mol/l, în DMF la 30°C. Imidazol, 3, 04 $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$.

esterilor acizilor dicarboxilici cu N,N'-bisalchilaminele [2413], cînd se obţin polimeri N-alchilsubstituiţi:

$$a)\ R''-CO-NH-R-NH-CO-R'' + HOOC-R'-COOH \rightarrow 2R''-COOH + \\ + R''-CO-[NH-R-NH-OC-R'-CO]-OH$$

$$b)\ R''-NH-R-NH-R'' + R'''-OOC-R'-COOR''' \rightarrow 2R'''-OH + \\ + -\left[-CO-R'-CO-N(R'')-R-N(R'')-\right]- \qquad (3-309)$$

Din punct de vedere practic, reacţia de policondensare a diaminelor cu acizii dicarboxilici sau a sărurilor corespunzătoare se poate realiza în soluţie folosind solvenţi cu temperatură de fierbere ridicată, în topitură sau în fază solidă [1850]. Dat fiind multiplele avantaje prezentate de procedeul de policondensare în fază solidă (se obţin polimeri de masă moleculară mare, procesele distructive sînt reduse, se elimină faza de granulare etc) acesta se bucură astăzi de o atenţie deosebită în tehnologia fabricării poliamidelor, care pot fi realizate la temperaturi sub punctul de fuziune al monomerilor sau deasupra acestei valori, însă fără să depăşească intervalul de topire al polimerului format.

3.9.4.1.2. Amidarea diacidclorurilor

P. W. Morgan [1908, 2014] consideră, că formarea poliamidelor la interfază sau în soluţie prin reacţia între diamine şi dicloranhidride se poate reda prin următoarele ecuaţii:

$$Cl-OC-(CH_2)_8-COCl + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-OC-(CH_2)_8-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CO}}\ldots\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{HN}}-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow[\text{Diamină}]{} \qquad (3-310)$$

$$\rightarrow Cl-OC-(CH_2)_8-CO-NH-(CH_2)_6-NH_2 + \text{Sare de diamină} \rightarrow \text{Polimer}$$

unde, într-un prim stadiu, se formează o amidă protonată din care hidrogenul este uşor eliminat în prezenţa unor agenţi bazici.

Studii mai aprofundate au fost făcute asupra policondensării interfazice [1908, 2421] şi numai în ultimul timp se aplică intensiv tehnica policondensării în soluţie, îndeosebi la obţinerea poliamidelor aromate sau a precursorilor solubili în vederea sintezei ulterioare a poliimidelor şi a polimerilor heterociclici [2422—2424].

Se cuvine să precizăm că ambele procedee sînt foarte eficiente în sinteza poliamidelor aromatice [2210, 2213, 2424—2427], nesaturate [2428—2430] sau a unor produse cu însuşiri speciale [2211, 2431—2433].

În ultimul timp se acordă atenţie preparării unor membrane poliamidice destinate purificării apei marine, prin osmoză inversă. Structura impusă în acest scop pentru lanţurile macromoleculare se realizează cu destulă uşurinţă, prin procedeul de policondensare interfazică. Astfel, R. Mc. Kinney şi J. H. Rhodes Jr. [2426] obţin şi supun unui amănunţit studiu procesele de transfer într-o serie de membrane polimere asimetrice pe bază de poli(tereftalamid-*p*-aminobenzhidrazidă (I), poli(-*m*-fenilenizoftalamidă) (II), poli(tereftalamid-1,3-di-2-aminobenzamidobenzen) (III):

(I) $--[-(NH-p-C_6H_4-CO-NH-NH)-CO-p-C_6H_4-CO-]_n-$

(II) $-[-NH-m-C_6H_4-NH-CO-m-C_6H_4-CO-]_n-$

(III) $-[-NH-m-C_6H_4-CO-NH-m-C_6H_4-NH-CO-m-C_6H_4-NH-CO-p-C_6H_4-CO]_n-$

Asemenea membrane au probat o rezistenţă mecanică ridicată şi o înaltă selectivitate (tabela 261).

Metoda policondensării la temperatură joasă şi în particular procedeul la interfază este indicată pentru sinteza poliamidelor mixte sau poliamidoesterilor cu structură ordonată [2255], [2434], polifosfamidelor şi polisulfonamidelor [1908, 2435] şi în general a unor polimeri cu caracter amidic care şi-au găsit o largă utilizare în fabricarea fibrelor, peliculelor sau a lacurilor de acoperire.

M. Ueda şi colaboratorii aduc unele modificări procedeului de policondensare la temperatură joasă, prin folosirea drept reactanţi a unor pseudocloruri [2436]. Plecînd de la 2,5-dibenzoiltereftaloil-,4-6-diben-

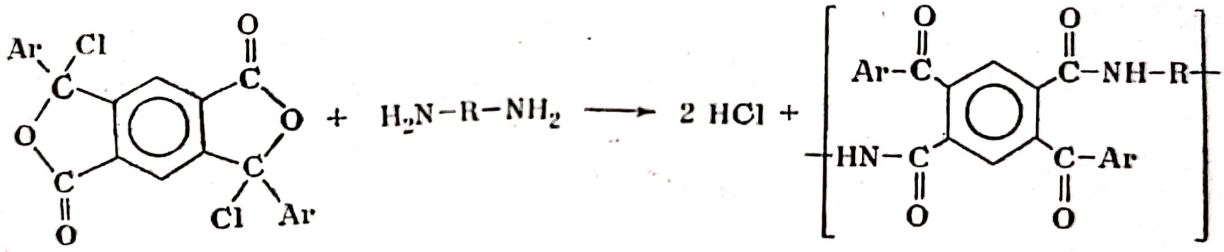
Tabela 261

Selectivitatea membranelor poliamidice în procesul de osmoză inversă [2426]

Polimer	Concentraţia NaCl, %	Presiune, atm	Debit, l/m² · zi	Capacitate de reţinere, %
I	0,5	70	320	96,5
	0,5	70	427	98,0
	3,5	105	408	92,8
	3,5	140	530	94,6
	*	105	343	95,7
II	0,5	70	588	99,2
	3,5	105	412	99,8
	*	105	480	99,7
III	0,5	70	123	98,4
	3,5	105	137	96,7

* Apă din Oceanul Atlantic.

zoilizoftaloil- şi 4,6-di(*p*-toluil)izoftaloilclorură în amestec cu diferite diamine aromatice sau alifatice, ei sintetizează o întreagă clasă de poliamide ce se detaşează printr-o rezistenţă termică ridicată ($t_{desc} = 300\,°C$):



(3-311)

unde : Ar = $-C_6H_5$; $-C_6H_4-CH_3$;

R = $-(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_6-$; $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$

Reacţia are loc în soluţie de N-metilpirolidonă la temperatura camerei cu randament cantitativ.

În sfîrşit, reţine atenţia preocuparea actuală de a se adapta procedeul de policondensare interfazică pentru filarea directă din mediul de reacţie a polimerului sintetizat [2437] ceea ce poate determina o reducere considerabilă, atît a duratei de fabricaţie a fibrelor, cît şi o simplificare substanţială a liniilor tehnologice.

Scanned with OKEN Scanner

3.9.4.1.3. Sinteze speciale de poliamide

Paralel cu dezvoltarea procedeelor clasice de obţinere a poliamidelor se semnalează şi cîteva posibilităţi noi de sinteză care prezintă, deocamdată, un interes pur teoretic.

Unele lucrări [3, 1780] menţionează drept metodă de preparare a poliamidelor, amidarea dinitrililor sau a aminonitrililor în prezenţa apei:

$$n\ H_2N-R-CN \xrightarrow{H_2O} -[-NH-R-CO-]_n- + n\ NH_3 \qquad (3-312)$$

Reacţia decurge probabil după următorul mecanism:

$$R-OH + HB \rightarrow R^+B^- + H_2O$$

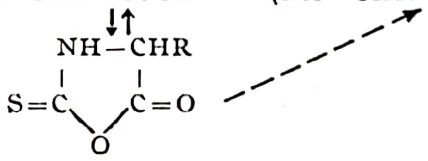
$$R^+B^- + R'-CN \rightarrow R'-C^{(+)}=NRB^{(-)} \xrightarrow{H_2O} \qquad (3-313)$$

$$\rightarrow R'-CO-NH-R + HB$$

fiind specifică sistemelor în care participă alcooli secundari sau terţiari în prezenţa unor catalizatori acizi puternici.

Recent H. R. Kricheldorf [2438] descrie posibilitatea sintezei de poliamide din acizi dicarboxilici şi diizocianaţi sau din acizi izotiociancarboxilici de natură alifatică sau aromatică, cînd se elimină ca produs secundar de reacţie COS:

$$S=C=N-CHR-COOH \cdots -(NH-CHR-CO-)_n- + COS \qquad (3-314)$$



În prezenţa catalizatorilor bazici reacţia poate fi condusă chiar la temperatura camerei dezvoltîndu-se, probabil, după următorul mecanism:

$$R-COOH + NR'_3 \rightleftharpoons R-COO^- + R'_3\overset{+}{N}H \qquad (3-315)$$

$$R-COO^- + S=C=N-R'' \rightleftharpoons R-COO-\overset{S\ (-)}{\overset{|}{C}}-N-R''$$

$$R-COO\overset{S\ (-)}{\overset{|}{C}}-N-R'' + R'_3\overset{+}{N}H \rightarrow R-CO-NH-R'' + COS + R'_3N$$

H. R. Kricheldorf şi E. Leppert revendică sinteza poliamidelor de tip nylon în procesul de încălzire (>200 °C) a acizilor α, ω-ditiocarboxilici cu diisocianaţii sau diisotiocianaţii [2439]. Astfel, plecînd de la trimetilsilil esterul acidului 6-izocian sau 6-izotiocianhexantionic şi alcooli sau fenoli, ei obţin poliamida de tip nylon-6 cu o masă moleculară de aproximativ 10 000.

L. Günther şi E. G. Nischk elaborează o nouă metodă de sinteză a poliamidelor aromatice [2440]. Procedeul condus la interfază sau

în soluţie pleacă de la cloranhidridele sulfinilaminoacizilor care policondensează uşor în prezenţa unor cantităţi stoichiometrice de apă, cu conversii de pînă la 75%:

$$n\ OSN-Ar-COCl \xrightarrow[-n\ O_2S]{+n\ H_2O} [n\ H_2N-Ar-COCl] \xrightarrow{-n\ HCl} -[-NH-Ar-CO]_n- \qquad (3-316)$$

Metoda este adecvată şi pentru sinteze de copoliamide şi bloc copoliamide.

3.9.4.2. Echilibrul de poliamidare

În procesul de poliamidare, spre deosebire de poliesterificare, echilibrul reacţiei este mult mai favorabil obţinerii compusului macromolecular. Astfel, policondensarea sării acidului adipic cu hexametilendiamina (AH) poate decurge în autoclave, sub presiune fără îndepărtarea apei de reacţie, pînă la conversii de 80—90%. Numai după aceea se desăvîrşeşte procesul prin ridicarea temperaturii şi îndepărtarea, sub vid, a vaporilor de apă. La atingerea stării staţionare în sistem vor coexista mai multe reacţii de echilibru cu participarea polimerului, reactanţilor, a ionilor macromoleculari şi a apei [2441, 2442]:

$$\begin{aligned}
&a)\ -\overset{+}{N}H_3 + {}^{-}OOC- \rightleftharpoons -NH_2 + HOOC- \\
&b)\ -NH_2 + HOOC- \rightleftharpoons -NH-OC- + H_2O \\
&c)\ -COOH + H_2O \rightleftharpoons -COO^- + H_3O^+ \qquad (3-317) \\
&d)\ -NH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons -\overset{+}{N}H_3 + H_2O \\
&e)\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \\
&f)\ -\overset{+}{N}H_3 + {}^{-}OOC \rightleftharpoons -NH-OC- + H_2O
\end{aligned}$$

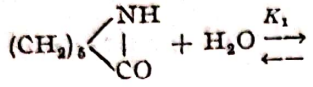
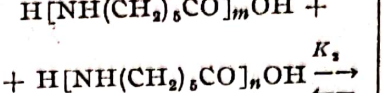
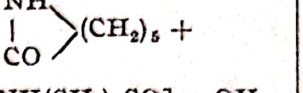
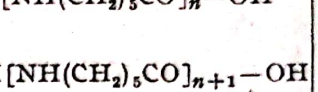
Cantitatea de apă din sistem exercită o influenţă considerabilă asupra vitezei de reacţie şi a gradului de policondensare al poliamidei, ceea ce a determinat ample studii asupra echilibrului de poliamidare a aminoacizilor [2441] sau a diaminelor cu acizi dicarboxilici [2393].

Astfel, polimerizarea hidrolitică a caprolactamei este caracterizată prin trei reacţii principale de echilibru [2443—2445]: hidroliza ciclului lactamic la aminoacidul corespunzător (K_1), policondensarea (K_2) şi poliadiţia (K_3) (tabela 262). Conversia la polimer are loc practic exclusiv prin adiţia lactamei la una din grupele finale ale catenei polimere, în timp ce policondensarea este o reacţie de unire a diferitelor lanţuri macromoleculare liniare prin interacţiunea centrilor activi terminali amino şi carboxil cu formarea unei molecule de apă. Final masa moleculară a polimerului va depinde de echilibrele chimice simultane ce au loc în acest stadiu:

$$\begin{array}{l}
-COO^-H_3^+N-- \\
\quad H^+\Updownarrow \quad H^+\Updownarrow \\
-COOH + H_2N- \underset{k_c'}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} -CO-HN- + H_2O
\end{array} \qquad (3-318)$$

Tabela 262

Reacţiile şi constantele de echilibru în polimerizarea hidrolitică a caprolactamei ($T = 260\,°C$, $w_0 \cong 0{,}20$ mol/kg lactamă [2445])

Deschiderea ciclului	Policondensare	Poliadiţie
Ecuaţia reacţiei  $\leftrightarrows H_2N-(CH_2)_5-COOH$	 $+ H_2O$	 $+ H[NH(CH_2)_5CO]_n-OH$ 
Constanta de echilibru. $K_1 = \frac{k_h}{k'_h} = \frac{[u]}{[x][w]} =$ $= 0{,}0029$ kg/mol	$K_2 = \frac{k_c}{k'_c} = \frac{[u_{m+n}][w]}{[u_m][u_n]} =$ $= \frac{[z][w]}{[a][c]} = 476.$	$K_3 = \frac{k_a}{k'_a} = \frac{[u_{n+1}]}{[x][u_n]} =$ $= 1{,}33$ kg/mol.

Observaţie: k_h, k_c, k_a sînt constantele vitezelor de hidroliză, condensare şi adiţie; a, c, w, z, x — concentraţiile respectiv ale grupelor amino, carboxil finale, apei, grupelor amido şi a lactamei iniţiale; u, u_i — concentraţia aminoacidului şi a i-merului.

şi pentru care se pot scrie ecuaţiile:

$$K_1 = \frac{[-NH_3^+][-COO^-]}{[-NH_2][-COOH]} \text{ şi } K_2 = \frac{[-CONH-][H_2O]}{[-NH_2][-COOH]} = B\,exp\,(-\Delta H_a/RT) \qquad (3-319)$$

unde: B reprezintă partea independentă de temperatură a constantei de echilibru, iar ΔH_a — variaţia de entalpie.

Echilibrul de policondensare în sinteza policaprolactamei a stat în atenţia mai multor autori [2446—2448], dată fiind posibilitatea de a acţiona asupra constantei de echilibru prin modificarea temperaturii sau a conţinutului de apă [2444, 2449] (fig. 225) iar prin intermediul acestora din urmă asupra masei moleculare. Corelaţia dintre gradul de policondensare şi constanta de echilibru fiind dată de relaţia (3—25) [2447].

Adaosuri deliberate a unor ingrediente acide sau de altă natură permit controlul masei moleculare a poliamidelor, dar tot odată le pot modifica caracteristicile coloristice [2450, 2451] sau structurale [2446, 2447]. Obţinem astfel, polimeri liniari sau ramificaţi după cum adaosurile folosite sînt mono- sau polifuncţionale. În final, proprietăţile poliamidelor vor depinde de tipul şi concentraţia grupelor terminale în interdependenţă cu cantitatea de apă şi de molecule de polimer din sistem prin intermediul constantei de echilibru de policondensare K_2.

Scanned with OKEN Scanner

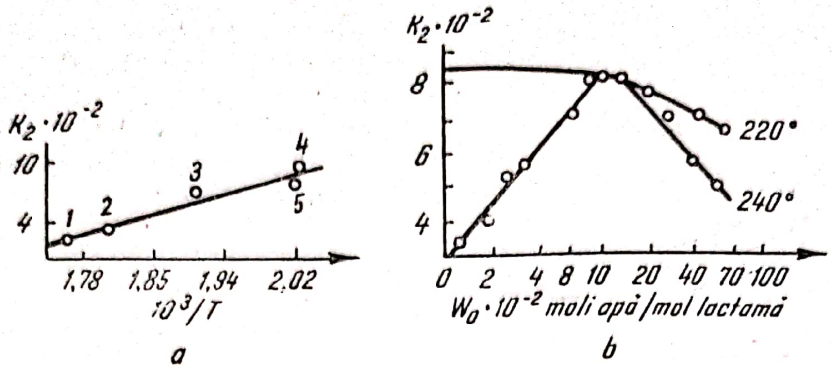


Fig. 225. Dependenţa constantei de echilibru la policondensarea caprolactamei: *a* — de temperatură; *b* — de concentraţia iniţială a apei [2447].

Recent, H. K. Reimschuessel şi G. J. Dege [2446], L. N. Mizerovskii şi alţii [2448, 2452] găsesc că masa moleculară a policaprolactamei obţinută prin polimerizare hidrolitică a lactamei în prezenţa unor acizi mono, di- şi tricarboxilici, diamine sau săruri ale acizilor mono- şi dicarboxilici cu monoamine poate fi corelată cu compoziţia iniţială a sistemului şi constantele de echilibru în policondensare (K_2), respectiv conversia la echilibru (K_3). La adaosuri de regulatori monofuncţionali (RM), între gradul de policondensare $\bar{P}$, conţinutul de apă la echilibru $[H_2O]_e$ şi concentraţia ingredientelor este propusă relaţia [2452]:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K^2[RM]_0^2}{4[H_2O]_e^2} + \frac{K(K[RM]_0 + K_1)}{K_1[H_2O]_e}} - \frac{K[RM]_0}{2[H_2O]_e}. \qquad (3-320)$$

în care K şi K_1 reprezintă echilibrele:

$$-COOH + H_2N- \underset{\rightleftharpoons}{\overset{K}{}} -CO-NH- + H_2O$$

$$-COOH + H_2NR \underset{\rightleftharpoons}{\overset{K_1}{}} -CO-NH-R + H_2O \qquad (3-320\ a)$$

Experimental [2411] s-a stabilit că între lg K_1 şi valoarea pK_a a diferitelor amine există o dependenţă liniară.

Apa conţinută în sistemele de policondensare este de importanţă majoră pentru însăşi tehnologia procesului. Prin modificarea constantei dielectrice, apa influenţează asupra constantei de ionizare (K_i) care joacă un rol însemnat îndeosebi în condiţiile de neechivalenţă a grupelor funcţionale.

N. Ogata [2393] semnalează variaţia constantei de echilibru (K_2) cu conţinutul de apă (fig. 226), fapt remarcat şi de alţi autori atît în sinteza nylonului-6,6 [2444] cît şi în polimerizarea hidrolitică a caprolactamei [1811, 1817, 1818, 2447, 2449]. Se pare că această dependenţă se datoreşte modificării potenţialului chimic al reactanţilor funcţie de schimbarea conţinutului de apă [2449], sau a reactivităţii grupelor funcţionale cu dimensiunea oligomerului [2393].

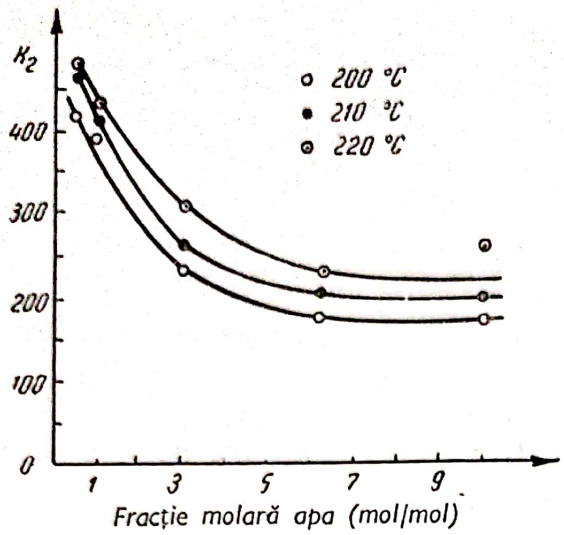


Fig. 226. Relația între K_2 și fracția molară a apei [2393].

C. Giori și B. T. Hayes [2449] stabilesc că valoarea constantei aparente de echilibru în policondensarea acidului ε-aminocapronic (la 240 °C și 260 °C și conținut redus de apă) poate fi redată prin relațiile:

$$K(240\,^{\circ}C) = 1{,}6\ [H_2O] + 220$$

și

$$K(260\,^{\circ}C) = 1{,}5\ [H_2O] + 200 \quad (3-321)$$

aici $[H_2O]$ este dată în moli/10^6 grame. Cu toate acestea, la concentrații $[H_2O] < 0{,}3$ mol/mol caprolactamă, funcția $K_2 = f([H_2O])$ prezintă alt aspect ceea ce se poate justifica prin metodica diferită de analiză folosită de către autorii menționați [2449].

Datele de literatură sînt neconcordante în ce privește valorile constantei de echilibru la poliamidare, acestea fiind într-o pronunțată dependență de compoziția inițială a amestecului de reacție [2446, 2449]. Cele mai probabile mărimi sînt cuprinse între 250—350 la o temperatură de 280 °C [1814].

Din dependența constantei de echilibru cu temperatura se poate ușor calcula valoarea efectului termic de policondensare, care indică în acest caz un proces exoterm, cel puțin la concentrații mici de apă ($-\Delta H_a$ = = 6—7 kcal/mol) [1810—1812, 2453], N. Ogata [2393] specifică chiar inversarea efectului caloric al procesului, care devine pozitiv pentru un conținut ridicat de apă (tabela 263).

Tabela 263

Căldura de reacție în sinteza nylonului-6,6 [2393]

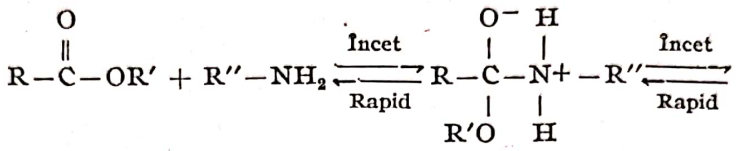
Concentrația apei, mol/mol	ΔH_a, kcal/mol
1,00	2,28
3,05	5,34
6,23	6,17

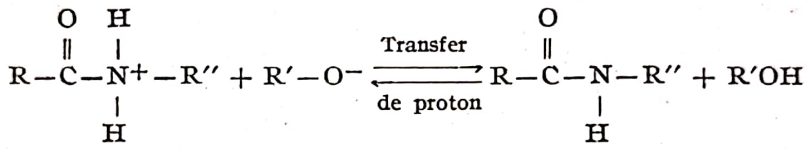
O, atare comportare poate fi pusă pe seama absorbției de căldură necesară vaporizării apei din topitura de polimer. La o valoare constantă a conținutului de apă, pentru un efect termic negativ, gradul de polimeri-

zare este mai mare la temperaturi coborîte, totuşi, datorită modificării activităţii apei cu temperatura a fost semnalată o dependenţă directă a masei moleculare de acest parametru [1814].

3.9.4.3. Mecanismul şi cinetica reacţiei de poliamidare

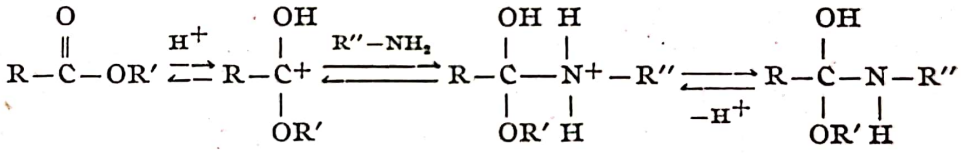
Mecanismul reacţiei de poliamidare este similar celui de poliesterificare, procesul decurgînd prin adiţia agentului nucleofil la gruparea carbonil şi prinderea sa la atomul de carbon pozitivat datorită polarizării legăturii C=O [2453]:

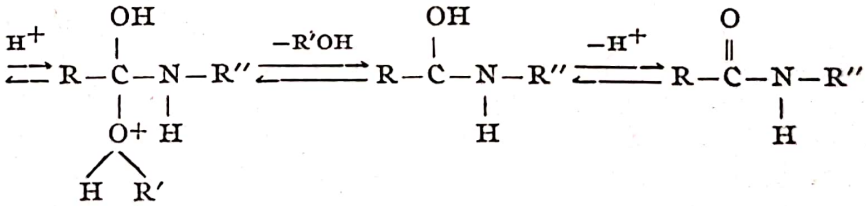




(3—322)

În prezenţa catalizatorilor acizi, poliamidarea poate fi reprezentată prin următoarea succesiune de ecuaţii:





(3—323)

unde: R şi R'' sînt radicali alchilici sau arilici; R', H— alchil sau aril.

În general, policondensarea diaminelor cu acizii dicarboxilici urmează o cinetică de ordinul II pînă la o conversie de aproximativ 90% [2393, 2441, 2443, 2444]. Peste această valoare se constată o concordanţă mai bună cu ordinul III de reacţie, urmare a creşterii rolului catalitic al grupărilor carboxil finale. J. Charles şi alţii apreciază totuşi, drept o contribuţie însemnată la viteza globală a reacţiilor de ordinul II chiar şi peste această conversie [2401].

N. Ogata [2393] stabileşte că policondensarea sării AH în prezenţa apei respectă ordinul II de reacţie, necesitînd o energie de activare de 22 kcal/mol. Viteza procesului scade sensibil pe măsura creşterii conţinutului de apă din sistem (tabela 264).

Tabela 264

Viteza de policondensare a sării AH în prezența apei [2393]

Conținut de apă, $\frac{mol}{mol}$ \ Temperatura, °C	k, ($g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$).		
	200°	210°	220°
0,50	1 000	1 920	2 670
1,00	825	1 260	2 200
3,05	392	520	1 070
6,23	197	323	510
10,00	135	188	393

La concluzii similare asupra ordinului de reacție ajung și alți cercetători în urma studiilor efectuate asupra diferitelor sisteme de policondensare [2402, 2413, 2449, 2453—2455]. Valorile constantelor vitezelor de reacție sau a energiei aparente de activare sînt sensibil influențate de condițiile în care se desfășoară procesul policondensării.

Poliamidarea în topitură, în atmosferă de azot sau de vapori de apă, urmează o cinetică de ordinul II necesitînd o energie de activare de 16 kcal/mol [2453]. Se crede că micșorarea curentului de azot trecut deasupra topiturii determină scăderea vitezei de policondensare, probabil datorită faptului că apa din sistem mărește ponderea reacției de hidroliză.

A. V. Volohina și alții [2402] remarcă influența structurii aminoacizilor asupra vitezei reacției de policondensare în fază solidă. Pentru reactanți de tipul $H_2N-(CH_2)_4-C_6H_4-(CH_2)_n-COOH$ cînd n variază de la 1 la 4 se constată o creștere a energiei de activare de la 28 la 200 kcal/mol, fenomen pus pe seama topochimiei reacției impusă de rețeaua cristalină a monomerilor [2456]. Evident, că o anumită structură a reactantului poate dirija preferențial atît creșterea catenelor macromoleculare cît și morfologia polimerului final. Dealtfel, investigațiile termogravimetrice în cîmpul policondensării în fază solidă a sării AH și în prezența H_3BO_3 (1%), efectuate de E. G. Kripkov și alții [2457] au relevat apariția a două forme morfologice ale poliamidei 6,6 (de temperatură joasă și ridicată) — aflate în echilibru termodinamic. Procesul se desfășoară în trei stadii:

— recristalizarea sării AH și formarea unei combinații intermediare (nucleația);

— apariția structurilor polimere relativ defecte;

— ordonarea polimerilor formați, simultan cu cristalizarea reflectată prin creșterea densității poliamidei-6,6.

Fazele inițiale se produc fie la suprafața cristalelor, fie în defectele acestora, în timp ce propagarea este atribuită creșterii catenelor polimere sub formă lamelară, controlată de orientarea moleculelor de monomeri [1777, 1850].

Scanned with OKEN Scanner

În ciuda numeroaselor investigaţii efectuate asupra poliamidării în fază solidă există deosebiri în privinţa conceperii cineticii procesului. S-ar părea, că viteza globală de policondensare este controlată de difuzia produselor secundare din masa de polimer solid [2458], ceea ce ar explica dependenţa vitezei de curentul de azot folosit în antrenarea vaporilor de apă. Studii recente asupra policondensării sării AH în intervalul 160—260 °C probează totuşi o cinetică de ordinul II [2453]. Neconcordanţele semnalate sînt urmare a metodologiei folosite de diferiţi autori în controlul conversiei sau al masei moleculare a polimerului obţinut.

D. C. Jones şi T. R. White [2453] apreciază că treapta determinantă nu poate fi difuzia apei prin masa de polimer, ci însăşi reacţia chimică care presupune rotaţia moleculelor şi difuzia grupelor amino şi carboxil într-o poziţie favorabilă interacţiunii. Pe măsură ce policondensarea progresează, concentraţia grupelor reactive terminale devine de importanţă majoră impunînd ordinul II de reacţie, îndeosebi pentru temperaturi ridicate. Aceste rezultate pot contrasta cu cinetica de ordin zero remarcată la conversii mici, în policondensarea monomerilor cristalini, unde structura cristalului joacă un rol important.

Poliamidarea în soluţie a diaminelor cu acizii dicarboxilici urmează cinetica generală a reacţiilor de policondensare [2413, 2455]. Energia de activare pentru un astfel de proces variază între 20—30 kcal/mol, fiind dependentă de structura reactanţilor luaţi în lucru [2455].

N. Ogata [2420] sesizează o accelerare a reacţiei de policondensare în soluţie a sării AH în prezenţa cetonelor. Această comportare poate fi motivată de creşterea reactivităţii aminelor în prezenţa grupelor carbonil, rezultat al unor interacţiuni de tipul:

$$R-NH_2 + \rangle C=O \rightarrow R-\overset{+}{N}H_2\cdots\overset{|}{\underset{|}{C}}-O^- \qquad (3-324)$$

Urmare acestui considerent, reacţia de policondensare este:

$$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R'-COOH + \text{Solvent} \rightarrow$$

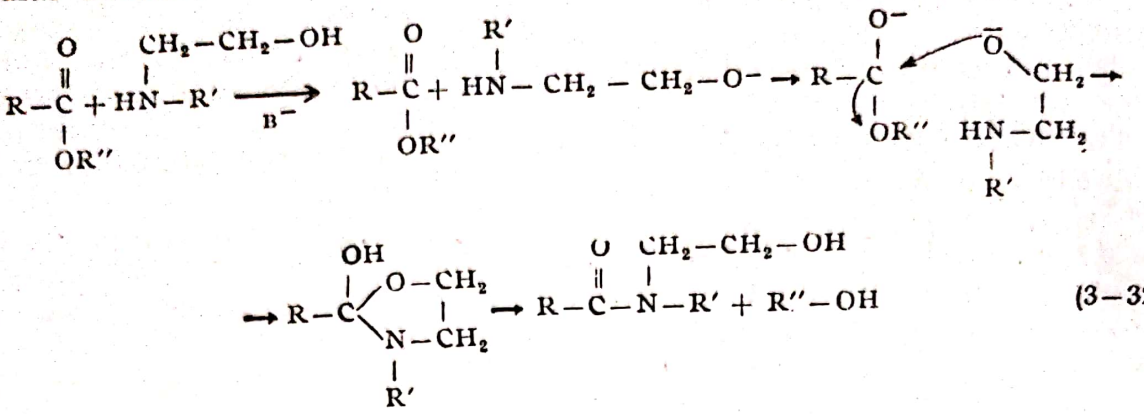
$$\rightarrow [\text{Solvent} \ldots \overset{+}{N}H_3-R-\overset{+}{N}H_3 \ldots \text{Solvent}][^-OOC-R'-COO^-] \rightarrow$$

$$\rightarrow [-NH-R-NH-CO-R'-CO-] + 2H_2O \qquad (3-325)$$

În mod analog policondensarea esterului metilic al N-(oxietil)-β-alaninei, la temperatura camerei, poate urma două direcţii, în funcţie de natura solventului [2413, 2418]:

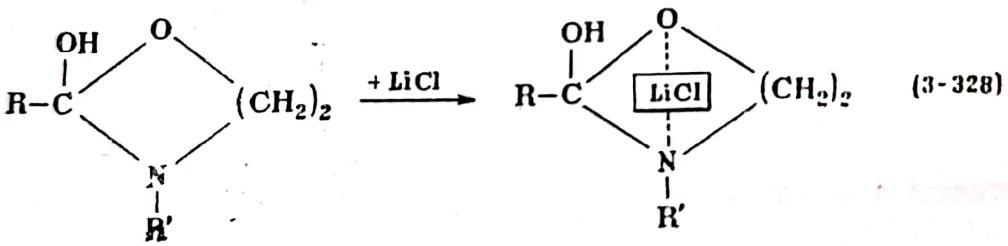
$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-OH \\ | \\ NH-CH_2-CH_2-COOCH_3 \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{MeOH} \\ \xrightarrow{THF} \end{array} \begin{array}{l} \begin{array}{l} CH_2-CH_2-OH \\ | \\ (-NH-CH_2-CH_2-CO-) \end{array} \\ + CH_3OH \\ (-NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CO-) \end{array} \qquad (3-326)$$

Se presupune, că mecanismul unui atare proces implică formarea unei combinații ciclice intermediare, a cărei apariție depinde de tipul solventului utilizat :



(3–327)

Viteza de interacțiune dintre N-alchiletanolamină și diferiți esteri ai acizilor carboxilici se găsește într-o dependență pronunțată de numărul atomilor de carbon din molecula acidului, sau de tipul radicalului R [2413]. Astfel, efectul inductiv al unei grupe alchil electrono-donoare (R) determină micșorarea vitezei de amidare, în timp ce, tricloracetatul, cu atomi de clor electrono-acceptori sau un formiat, reacționează cu viteză foarte mare. Din contră, în prezența clorurii de litiu se constată scăderea vitezei de policondensare, în astfel de sisteme. Probabil, acest efect derivă din coordinarea LiCl cu intermediarul ciclic ceea ce împiedică amidarea ulterioară [2418] :



(3-328)

După natura sa, solventul poate influența valoarea gradului de policondensare al poliamidei. Astfel, la policondensarea sării AH într-o gamă largă de solvenți, cele mai bune rezultate sînt consemnate în diizobutilcetonă și metilacetofenonă cînd se obțin polimeri cu mase moleculare de 83 000 și respectiv 75 000. [2418].

3.9.4.4. Relația structură-proprietăți la poliamide

Valorile ridicate ale entalpiei și simultan entropia scăzută de fuziune, fac ca poliamidele să prezinte temperaturi de topire mult mai mari decît alte clase de polimeri de policondensare [2459], după cum rezultă și din relația :

$$T_m(^\circ\mathrm{K}) = \frac{\Delta H_t}{\Delta S_t}. \qquad (3-329)$$

Această comportare se motivează prin efectul cumulativ al legăturilor de hidrogen (ΔH mare) datorate grupelor polare —CO—NH— şi prin reducerea flexibilităţii lanţurilor macromoleculare (ΔS mic), consecinţă a creşterii barierei energetice de rotire în jurul valenţei C—N. În poliamide legătura —CO—NH— are un caracter de legătură dublă, ceea ce face ca energia de rotire să cunoască valori apreciabile (aproximativ 15 kcal) [2460].

Însuşirile fizice sau mecanice ale poliamidelor, în particular temperatura de topire, sînt sensibil influenţate de orice modificare adusă în structura polimerului. Încă cu mult timp în urmă au fost remarcate diferenţele care există între temperaturile de fuziune ale poliamidelor alifatice şi numărul de grupări metilenice din molecula diacidului sau diaminei [3, 1775]. Se constată în general că, la polimerii care conţin un număr par de grupări metilenice între legăturile polare, se formează maximum de punţi de hidrogen şi în consecinţă poliamida va avea un punct de topire mai ridicat decît polimerul ce conţine un număr impar de grupe metilenice.

V. V. Korşak şi colaboratorii săi [2461] studiază influenţa izomeriei *cis-trans* asupra proprietăţilor poliamidelor pe bază de *cis-* şi *trans*-1,3-diaminociclohexan şi diferiţi acizi dicarboxilici. Polimerii de tip *trans* s-au dovedit superiori din punct de vedere termic prezentînd şi cristalinitate mare.

Date similare sînt raportate de către J. S. Ridgway [2409], [2462] în urma studiilor efectuate asupra poliamidelor sintetizate din acizi dicarboxilici alifatici cu *cis-* şi *trans*-1,4-ciclohexan-bis-(etilamină) sau fenilendiamine. Se confirmă şi în acest caz legătura între numărul grupelor metilenice ale diacidului şi temperatura de fuziune a polimerului (fig. 227-*a*). Cu toate acestea intervalul de tranziţie (T_V) al poliamidei *trans* nu urmează caracterul alternant determinat de paritatea atomilor de carbon din acidul dicarboxilic, ci dimpotrivă o linie ascendentă concomitent cu creşterea concentraţiei derivatului ciclohexanic în polimer. Similar cu variaţia temperaturii de topire funcţie de numărul atomilor de carbon se modifică proprietăţile mecanice ($tg\ \delta_{max}$) ale poliamidei-*trans* (fig. 227-*b*) [2409].

Literatura [1827] reţine efectul unor modificări structurale ca: înlocuirea unei părţi din lanţul alifatic cu un ciclu [2463], intercalarea unui heteroatom în catenă, sau prezenţa unor substituenţi laterali pe scheletul hidrocarbonat [2414] ori la atomul de azot [2413], asupra temperaturii de fuziune, solubilităţii sau cristalinităţii poliamidelor (tabela 265). Se remarcă în general o scădere pronunţată a intervalului de topire datorat introducerii de heteroatomi sau a substituenţilor laterali şi dimpotrivă, o comportare termică remarcabilă la poliamidele cu cicluri în lanţ. Explicaţia rezidă în influenţa pe care o exercită aceste modificări asupra densităţii legăturilor de hidrogen, şi asupra flexibilităţii lanţurilor macromoleculare.

Cu toate că în cazul cel mai general, temperatura de topire a poliamidelor N-substituite este mai mică decît a celor nesubstituite, la poli-(4,4′-dipiperidil)amide se remarcă o stabilitate termică comparabilă cu a poliamidelor total aromatice. [2427]. Se pare, că absenţa legăturilor de hidrogen în aceşti polimeri este compensată de rigiditatea heterociclurilor, sau a ciclurilor aromatice [2425]. După datele de analiză termogravimetrică,

Scanned with OKEN Scanner

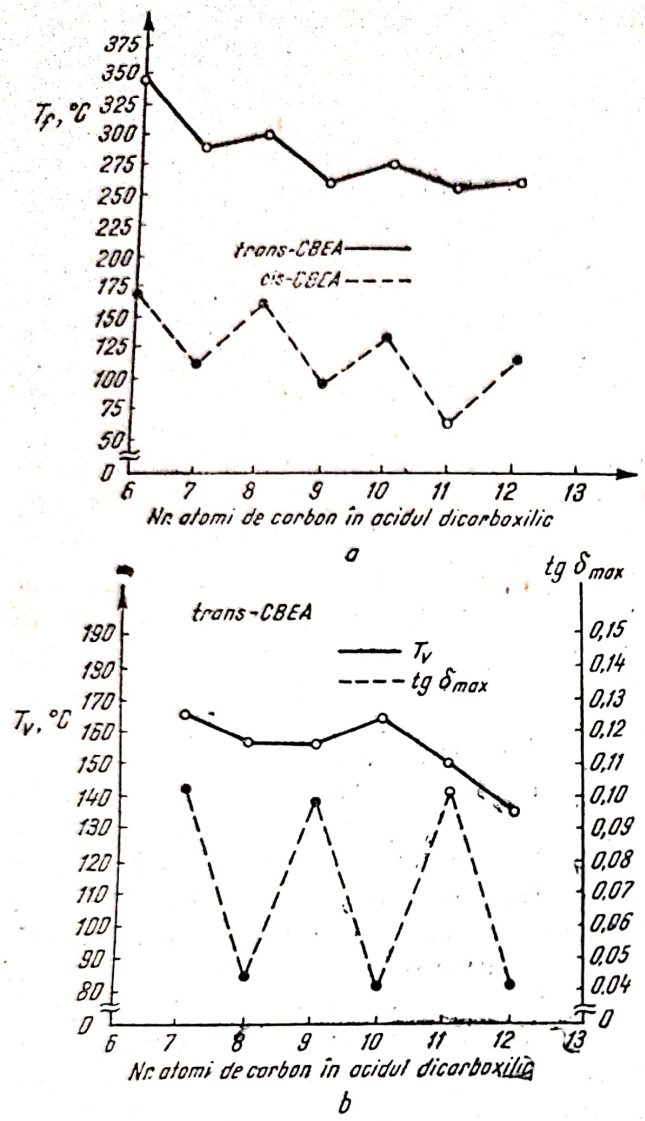


Fig. 227. Dependența temperaturii de fuziune (*a*), a tg δ_{max} și T_v(*b*) de numărul atomilor de carbon din acizii dicarboxilici în poliamidele pe bază de 1,4-ciclohexan-bis-(etilamină) (CBEA) [2409].

stabilitatea termică a poliamidelor aromate ajunge pînă la 400 °C și numai peste 500 °C ele încep să se descompună (tabela 266). Termostabilitatea depinde de tipul diaminei crescînd în seria: 1,5-diaminonaftalen < 4,4'-diaminodifeniloxid < *p*-fenilendiamină < 4,4'-diaminodifenil. În același timp, diferențele de valori ale modulului Young sînt atribuite flexibilității macromoleculelor ce conțin grupe *p*-aminofenilenice.

O corelație interesantă între structură și proprietăți se remarcă la poliamidele optic active [2211, 2432, 2464—2466] sau la cele fotosensibile [2431, 2467, 2468], al căror studiu prezintă un real interes pentru elucidarea structurii conformaționale secundare și terțiare a proteinelor și enzimelor, ca poliamide naturale sau pentru înțelegerea unor procese biologice.

În multe cazuri, pentru polimerii optic activi au fost raportate proprietăți termice și mecanice asupra produselor racemice. Astfel, J. H. Brewster [2469] comunică sinteza unor poliamide optic active prin condensarea acidului *d*-α, α'-dimetiladipic cu hexametilendiamina, polimerul dînd fibre mai rezistente decît cele realizate dintr-un policondensat al acidului racemic corespunzător.

M. V. Volkenstein și colab. [2470], C. G. Overberger și colab. [2471] prepară polimeri optic activi din acid (+) și (±) -β-metiladipic cu hexametilendiamină sau *D*(—)-β-metil-ε-caprolactamă; ei prezintă temperaturi de fuziune cu 20 și respectiv 90° mai mari decît polimerii racemici. Din studiile efectuate de V. M. Coiro și alții [2472], rezultă că structura cristalină a poli-*D*-β-metil-ε-caprolactamei, stabilită prin difracție cu raze *X*, prezintă conformație moleculară lamelară unită prin legături de hidrogen, similară multor poliamide.

Recent, C. G. Overberger și colaboratorii [2466] studiază obținerea unor poliamide optic active pe bază de 2,6-diazaspiro-3,3-heptan

Tabela 265

Influenţa structurii poliamidelor asupra temperaturii de topire [1827]

Nylon	Structura	T_t, °C
5	$-[NH-(CH_2)_4-CO]-$	260
6	$-[NH-(CH_2)_5-CO]-$	220
α-Me-6	$-[NH-(CH_2)_4-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CO]-$	190
6,6	$-[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]-$	265
303,6	$-[NH-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-NH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-(CH_2)_4-CO]-$	196
N-Me-6,6	$-[NH-(CH_2)_6-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-CO-(CH_2)_4-CO]-$	145
6,T	$-[NH-(CH_2)_6-NH-CO-C_6H_4-CO]-$	371
6,I	$-[NH-(CH_2)_6-NH-OC-C_6H_4-CO-]$	210–260
Trans-CBEA-6	$[-NH-CH_2-CH_2-C_6H_{10}-(CH_2)_2-NH-CO-(CH_2)_4CO]$	201–203

Tabela 266

Proprietăţile termice şi mecanice ale poliamidelor aromate [2425]

Polimerul	Temperatura* de vitrifiere, °C.	Temperatura* de descompunere, °C	Modulul Young, E_{273} °K, dyne/cm²
Poli-1,3-fenilenizoftalimida	—	—	$4,7\times10^{10}$
Poli-1,4-fenilentereftalamida	345	570	$4,9\times10^{10}$
Poli-4,4′-difenilenizoftalamida	285	550	$5,1\times10^{10}$
Poli-4,4′difenilentereftalamida	340	596	$5,8\times10^{10}$
Poli-4,4′-difenilenoxidiizoftalamida.	281	490	$4,3\times10^{10}$
Poli-4,4′-difenilenoxitereftalamida.	340	524	$4,8\times10^{10}$
Poli-1,5-naftalinizoftalamida	325	490	$5,3\times10^{10}$
Poli-1,5-naftalintereftalamida	305	518	$6,3\times10^{10}$

* Date D.T.A.

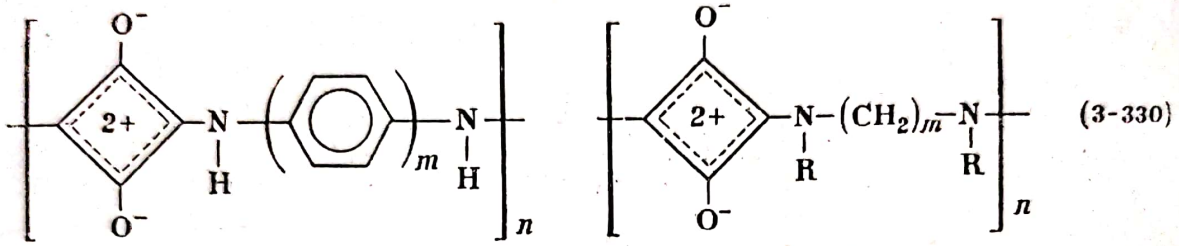
cu acid (+)-S-*trans*-1,2-ciclopropandicarboxilic şi (+) sau (−)-*trans*-1,2-ciclohexandicarboxilic. Toţi polimerii se remarcă prin puncte de fuziune ce depăşesc 300 °C. Se pare, că rigiditatea catenară impusă de substituentul metilic [2471, 2472], sau de includerea spirodiaminei ca monomer cu o structură simetrică şi foarte rigidă [2466], determină micşorarea entropiei de topire a polimerilor corespunzători. O atare structură tinde să menţină un anume grad al ordinii conformaţionale şi în topitură.

Este posibil, ca însuşirile poliamidelor să nu fie o consecinţă exclusivă a legăturilor de hidrogen. Acestea, deşi conferă un înalt grad de cristalinitate poliamidelor liniare, pot lipsi total în cazul altor polimeri fără ca aceştia să piardă din ordonarea specifică polimerilor cristalini. Uneori este

Scanned with OKEN Scanner

suficient ca poliamidele să posede lanţuri cu simetrie şi rigiditate ridicate pentru a da valori mari ale indicelui de cristalinitate [1827]. Evident că valoarea acestuia va fi dependentă într-o mare măsură de tipul secvenţei polimere. În baza acestor considerente pot fi motivate comportările poliamidelor aromatice sau a produselor optic active mai sus menţionate.

Natura unităţii secvenţiale poate determina apariţia şi a altor tipuri de interacţiuni. De exemplu, J. Gauger şi G. Manecke [2473] revendică sinteza unor superpoliamide polare cu structurile generale I şi II, care se caracterizează printr-o deosebită rezistenţă termică (T_f) > > 350 °C) motivată de desvoltarea între lanţurile macromoleculare atît a unor puternice legături de hidrogen cu participarea grupelor diolat şi >NH,



(3-330)

I

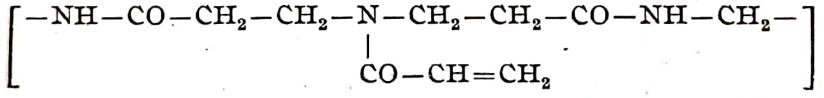
$m = 1,2$

II

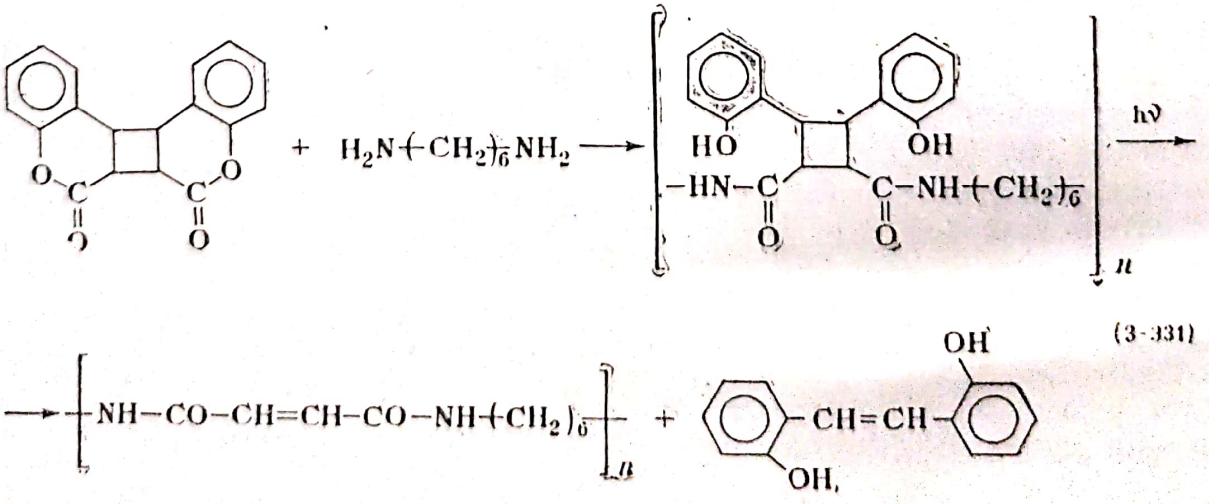
$m = 6,8,10$ *pentru* R=H
$m = 6$ *pentru* $R=CH_3$

cît şi a unor interacţiuni de tip dipol-dipol proprii sistemului ciclobutendiildiolat.

Proprietăţi interesante sînt semnalate de către N. Ogata şi colab. [2431] în cazul poliamidelor cu substituenţi laterali nesaturaţi, care posedă capacitatea de a fotopolimeriza şi de a forma polimeri reticulaţi insolubili:



M. Hasegawa şi colaboratorii [2467, 2468] sintetizează o serie de poliamide fotodegradabile ce conţin cicluri ciclobutanice în lanţ. Acestea se descompun sub acţiunea luminii, cînd îşi schimbă domeniul de absorbţie spectrală, urmînd un mecanism de reacţie de un real interes biologic.



(3-331)

Progrese considerabile sînt de semnalat şi în ceea ce priveşte dirijarea sintezelor pentru obţinerea proprietăţilor dorite, impunîndu-se polimerilor o anume arhitectură structurală.

3.9.5. POLIAMIDE ALE ACIDULUI CARBONIC

Corespondenţii policarbonaţilor de la poliesteri vor fi la poliamide aşa numitele poliureice, derivaţi poliamidaţi ai acidului carbonic, cu următoarea structură generală:

$$[-R-NH-CO-NH-R'-NH-CO-NH-]_n$$

Produsele de această natură cunosc o stabilitate termică mai bună decît poliesterii, poliamidele acizilor superiori sau poliuretanii şi din acest motiv prezintă numeroase perspective de utilizare, pentru obţinerea fibrelor sintetice, peliculogenelor sau a cleiurilor [2474]. Cu toate acestea, aspectele de natură economică fac ca aplicaţiile industriale ale poliureicelor să fie limitate pînă în prezent, în ciuda numeroaselor investigaţii.

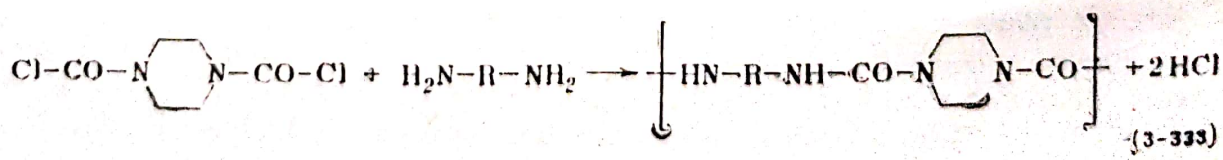
Procedeele de obţinere ale poliamidelor acidului carbonic sînt foarte variate, diversitatea izvorînd din tipul de reacţie adoptat sau natura chimică a substanţelor de plecare. În principal, se detaşează sintezele prin mecanism de policondensare şi poliadiţie, ce pot fi realizate la temperatură joasă sau ridicată, la interfază, în soluţie sau topitură. Din păcate, cea mai mare parte a indicaţiilor ne parvin din literatura de patente, iar detaliile sînt destul de sărace.

E. L. Wittbecker [1916], L. Alexandru şi L. Dascălu [2475] sugerează realizarea poliureei pe calea policondensării interfazice între diamine şi fosfgen:

$$H_2N-R-NH_2 + Cl-CO-Cl \rightarrow -[HN-R-NH-CO-] + 2HCl \qquad (3-332)$$

L. Alexandru şi L. Dascălu apreciază, că reacţia urmează legile generale de obţinere a poliamidelor alifatice, propunînd însă o modificare în conducerea procesului. Aceasta constă în eliminarea solventului organic pentru fosgen, care se poate barbota direct în soluţia apoasă de diamină menţinută la o temperatură sub 15°C. Metoda iroseşte fosgen datorită consumării sale de către hidroxidul din soluţia apoasă cu formarea sărurilor anorganice.

În locul fosgenului, diaminele pot fi condensate cu bis(carbonilclorurile) preparate din diamine şi fosgen în exces [1908, 2476, 2477]:



(3-333)

Procesul este adecvat pentru sinteza rășinilor poliureice cu structură alternantă regulată, avînd valori superioare ale punctului de fuziune față de polimerii statistici [2478].

Există indicații asupra obținerii poliureicelor, din interacțiunea diaminelor cu ureea. Astfel, V. D. Iasnopolskii și E. A. Krasnopolskaia [2479] sintetizează poliureice cu aspect pulverulent, infuzibile, pe bază de *p*- și *m*-fenilendiamină și uree. Urmînd același procedeu și prin utilizarea unei game largi de diamine, s-au realizat polimeri filabili ce întrunesc proprietăți comparabile cu ale poliesterilor sau ale poliamidelor.

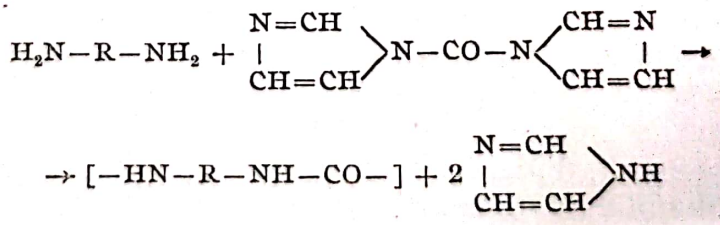
În literatură este semnalată sinteza fibrelor de tip „urilon" prin policondensarea nonanmetilendiaminei cu uree, fibre superioare sub anumite aspecte celor de tip nylon [3, 1775]:

$$H_2N-(CH_2)_9-NH_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2NH_3 + \\ + -[-HN-(CH_2)_9-NH-CO-]- \qquad (3-334)$$

Policondensarea diaminelor cu ureea dă cele mai bune rezultate atunci cînd reacția se conduce în două etape [2480]. În prima se încălzește amestecul de reacție la aproximativ 130°, o perioadă de timp necesară eliminării amoniacului, iar ulterior se ridică temperatura peste punctul de fuziune al produsului final, aplicîndu-se un vid înaintat, propriu sintezei unor polimeri cu mase moleculare mari. Investigațiile cinetice asupra primei etape indică o reacție de ordinul I față de concentrația ureei, reacție care necesită o energie de activare de 25—30 kcal/mol [2481]. Policondensarea poate avea loc în soluție (*m*-crezol, xilenol etc.) sau în topitură, cînd se pot folosi amine primare sau secundare cu rol de regulatori de catenă sau spre a preveni reticulările. [2480].

Y. Furuya și K. Itoho [2482] stabilesc că aminele terțiare acționează catalitic în sinteza poliureicelor, activitatea lor situîndu-se în ordinea: trietilendiamină, > tributilamină >trietilamină >trietanolamină >tribenzilamină.

În lucrarea sa P. W. Morgan [1908] citează un interesant procedeu de sinteză a polimerilor poliureici bazat pe interacțiunea diaminelor cu N,N'-carbonildiimidazol în soluție de THF adus la fierbere:



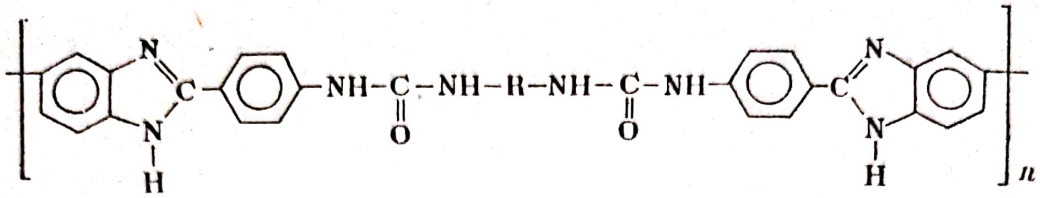
$$\rightarrow [-HN-R-NH-CO-] + 2$$

(3—335)

Reacția poate fi utilizată și pentru copolimeri.

Foarte recent, K. Uno și alții [2483] prepară poliuree termostabile prin procedeul de policondensare în fază solidă a coprecipitatelor de bis-feniluretan, 2,2'-di-*p*-N-fenoxicarbonilaminofenil-5,5'-benzimidazol și

diamine. Polimerii cu structura generală (3—336), conţin în lanţul principal ciclul benzimidazolic.



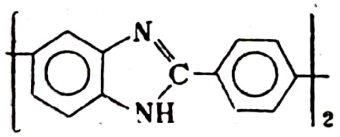
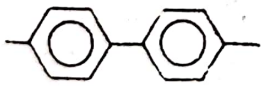
(3-336)

Policondensarea are loc în două etape, iar energia de activare, stabilită pe baza măsurătorilor DTA, D.T.G. şi microcalorimetric (DSC), variază între 18—60 kcal/mol, fiind sensibil mai mare în cea de a doua etapă. Autorii de mai sus precizează că factorul determinant al vitezei de reacţie este difuzia reactanţilor în ultima etapă a procesului; creşterea viscozităţii cu durata reacţiei probează că procedeul de sinteză a polimerului în fază solidă reprezintă un caz clasic de policondensare succesivă.

Proprietăţile polimerilor ureici depind de natura radicalului R (3—336); ei sînt în general solubili în acid sulfuric concentrat şi parţial solubili în dimetilacetamidă (tabela 267).

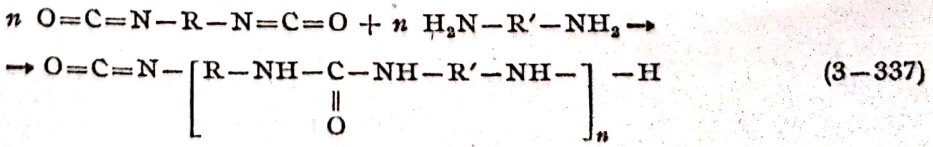
Tabela 267

Insuşirile răşinilor poliureice [2483]

Nr. crt.	Tipul radicalului *R* (schema 3-336)	Solubilitate				Temperatura de descompunere, °C*
		H_2SO_4	Dimetilacetamidă	Hexametil fosforamidă	Dimetilformamidă	
1		+−	+−	−	−	440
2		++	+−	−	−	460

* Date obţinute din analiza D.T.G.; ++ solubil la temperatura camerei; +− parţial solubil la cald; − insolubil.

Pe lîngă metodele deja amintite, poliureele se pot obţine din diamine şi diizocianaţi [2474] prin mecanismul polimerizării migratorii. Reacţia decurge practic cu randament cantitativ şi viteză apreciabilă, chiar la temperatura camerei fără a fi însoţită de produse secundare:



(3—337)

3.9.6. ALTE TIPURI DE REACȚII DE POLICONDENSARE LINIARĂ

3.9.6.1. Polirecombinarea

Procesul de polirecombinare se remarcă prin utilizarea în sinteză a unor substanțe care în mod obișnuit nu poartă caracterul de monomer. Sub acțiunea unor agenți precum temperatura, peroxizi, metale cu valență variabilă, aceste combinații trec în forme radicalice care, prin recombinare, conduc la compuși macromoleculari.

L. B. Sokolov [1777] distinge, în funcție de tipul substanțelor inițiale, următoarele metode de formare a centrilor activi radicalici ce stau la baza reacțiilor de polirecombinare:

— prin reacția de tip Fittig;
— în prezența peroxizilor;
— prin piroliză la temperaturi ridicate;
— sub acțiunea metalelor de valență variabilă.

Un exemplu tipic de recombinare îl oferă studiile asupra *p*-diizopropilbenzenului [1833, 2484—2487], care în prezența unui exces de *t*-butil peroxid conduce la fracțiuni polimere cu mase moleculare relativ ridicate și cu o bună stabilitate termică.

V. V. Korșak și colaboratorii [1833, 2487, 2488] consideră că mecanismul reacției de polirecombinare cuprinde trei etape distincte:

— Descompunerea peroxidului și formarea de radicali liberi:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2\ (CH_3)_3CO\cdot \rightarrow 2\ CH_3\cdot + \qquad (3-338)$$

— Interacțiunea radicalilor formați cu *p*-diizopropilbenzenul și apariția de radicali-monomer prin abstragere de proton:

$$(CH_3)_3CO\cdot + \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{HC}}-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-H \rightarrow \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{H-C}}-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\cdot + (CH_3)_3COH \qquad (3-339)$$

— Recombinarea izopropil-radicalilor și obținerea de dimeri:

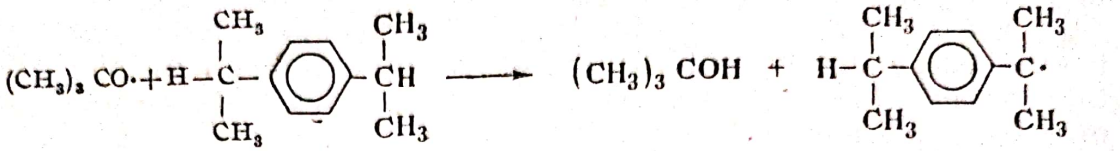
$$2\ \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{HC}}-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\cdot \rightarrow \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{HC}}-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}}}-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} \qquad (3-340)$$

În continuare reacția se desfășoară cu participarea oligomerilor formați alături de substanțele inițiale.

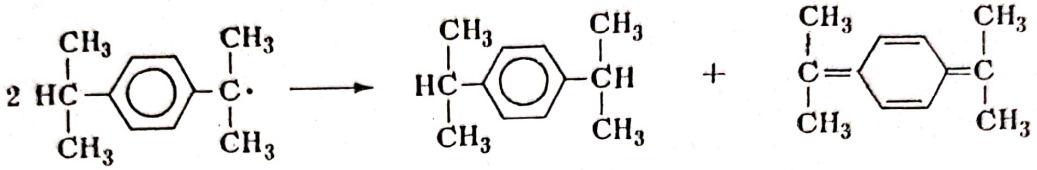
În chip asemănător au fost realizați polimeri plecînd de la nitrili ai acizilor aromatici și alifatici [2489], esteri ai acizilor aromatici [2490], difenil metan [2491, 2492] sau alte combinații [2493].

V. V. Korșak și S. L. Sosin [2494] emit o nouă ipoteză asupra mecanismului polirecombinării *p*-diizorpropilbenzenului în prezența peroxizilor. Ei apreciază că au loc interacțiuni de disproporționare a radicali-

lor formaţi în treapta a doua, soldate cu apariţia unor structuri tetrametil-chinodimetanice care pot polimeriza prin mecanism înlănţuit:

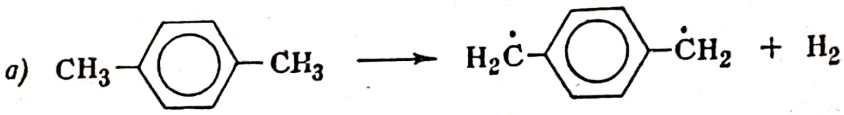


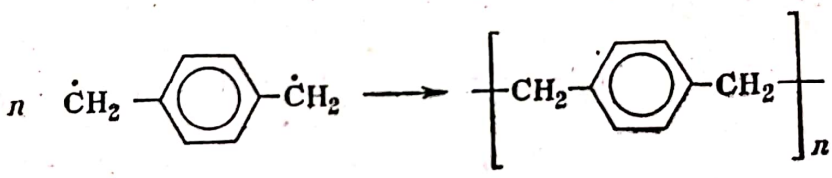
(3-341)



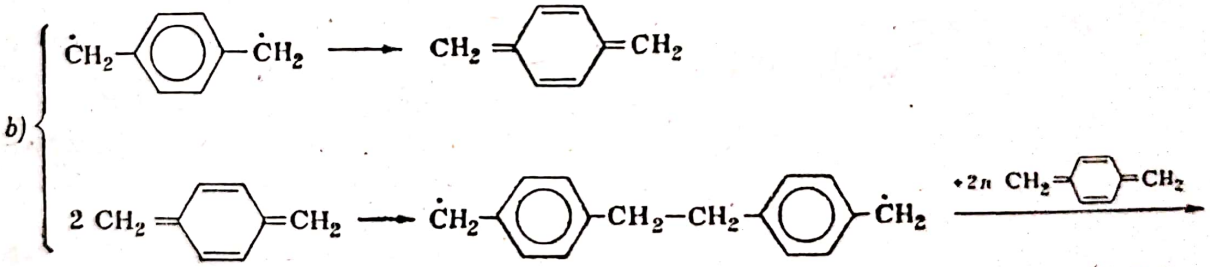
Masele moleculare realizate ating valori de 500 000.

Un mecanism asemănător se admite şi pentru sinteza la temperatură ridicată a poli-*p*-xililenului [2495]:





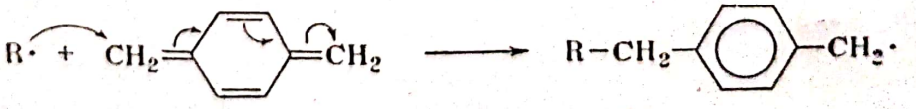
Sau



(3-342)

Polimer

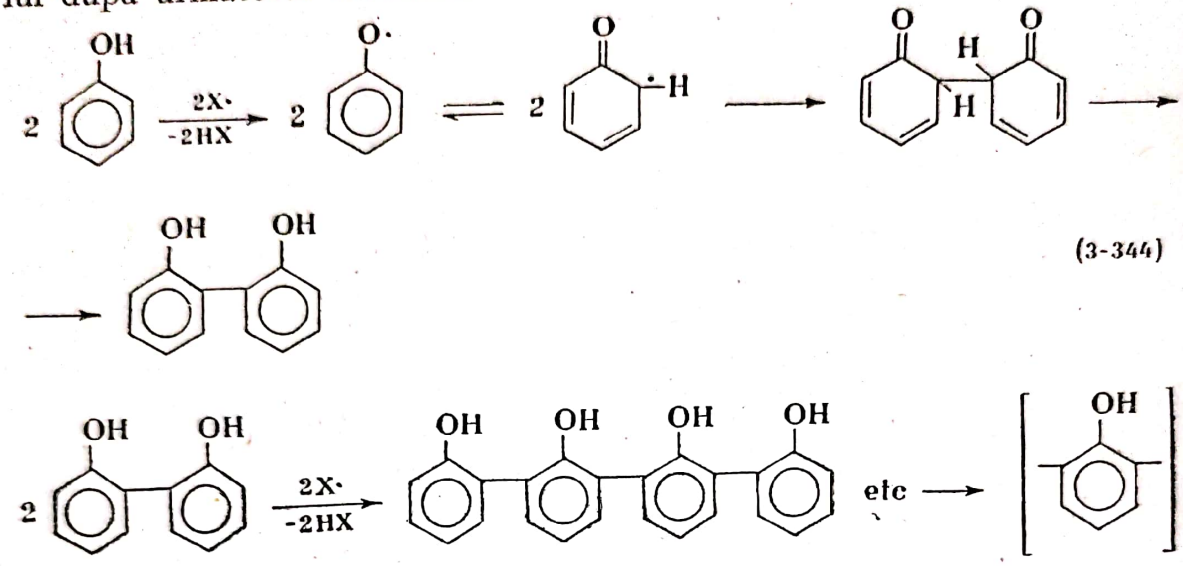
Faptul că *p*-xililenul nu dă copolimeri cu monomerii vinilici constitue un argument pentru caracterul treptiform al procesului de polirecombinare [1777]. Datele sînt însă insuficiente pentru a încadra definitiv această reacţie în categoria proceselor de policondensare. Este posibil ca *p*-xililenul apărut în sistem să se ataşeze de biradical printr-un mecanism înlănţuit:



(3-343)

Majoritatea evidenţelor experimentale pledează însă în favoarea schemei de reacţie (*b*), creşterea lanţului bazîndu-se pe unirea la ambele capete a unităţilor monomere *p*-xililenice.

Ya. M. Paşkin şi alţii [2496] comunică sinteza unor polioxifenilene cu masa moleculară de aproximativ 1 500 care au o bună stabilitate termică (250—300 °C). Formarea oligomerilor este rezultatul unui proces de policondensare radicalică a fenolului în prezenţa bromoformului după următorul mecanism:



(3-344)

unde: X· reprezintă un radical rezultat din descompunerea termică a bromoforului.

Potrivit schemelor prezentate, în procesul de polirecombinare, teoretic sînt necesari 2 moli de iniţiator pentru 1 mol monomer. Experimental s-a găsit că valoarea maximă a masei moleculare corespunde unui raport molar peroxid/monomer de 2,1—2,15 (fig. 228) ceea ce probează o serie de reacţii secundare cu participarea radicalilor-iniţiatori [2497].

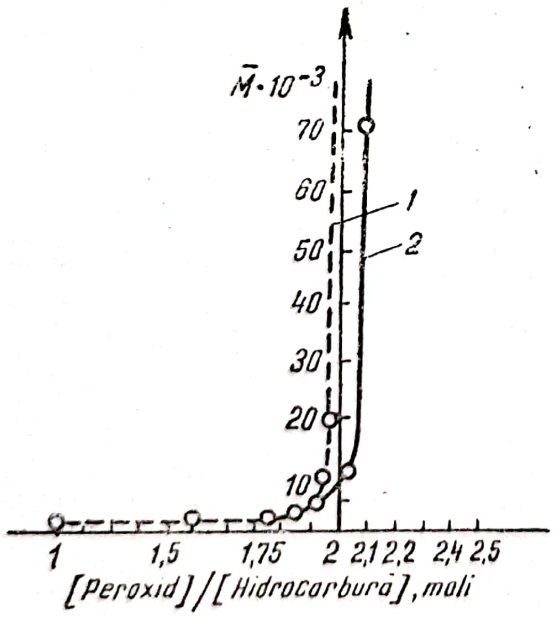
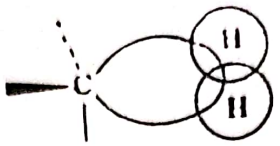


Fig. 228. Variaţia masei moleculare a polimerului funcţie de raportul molar peroxid/hidrocarbură [2497]:
1 — curba teoretică; *2* — curba experimentală.

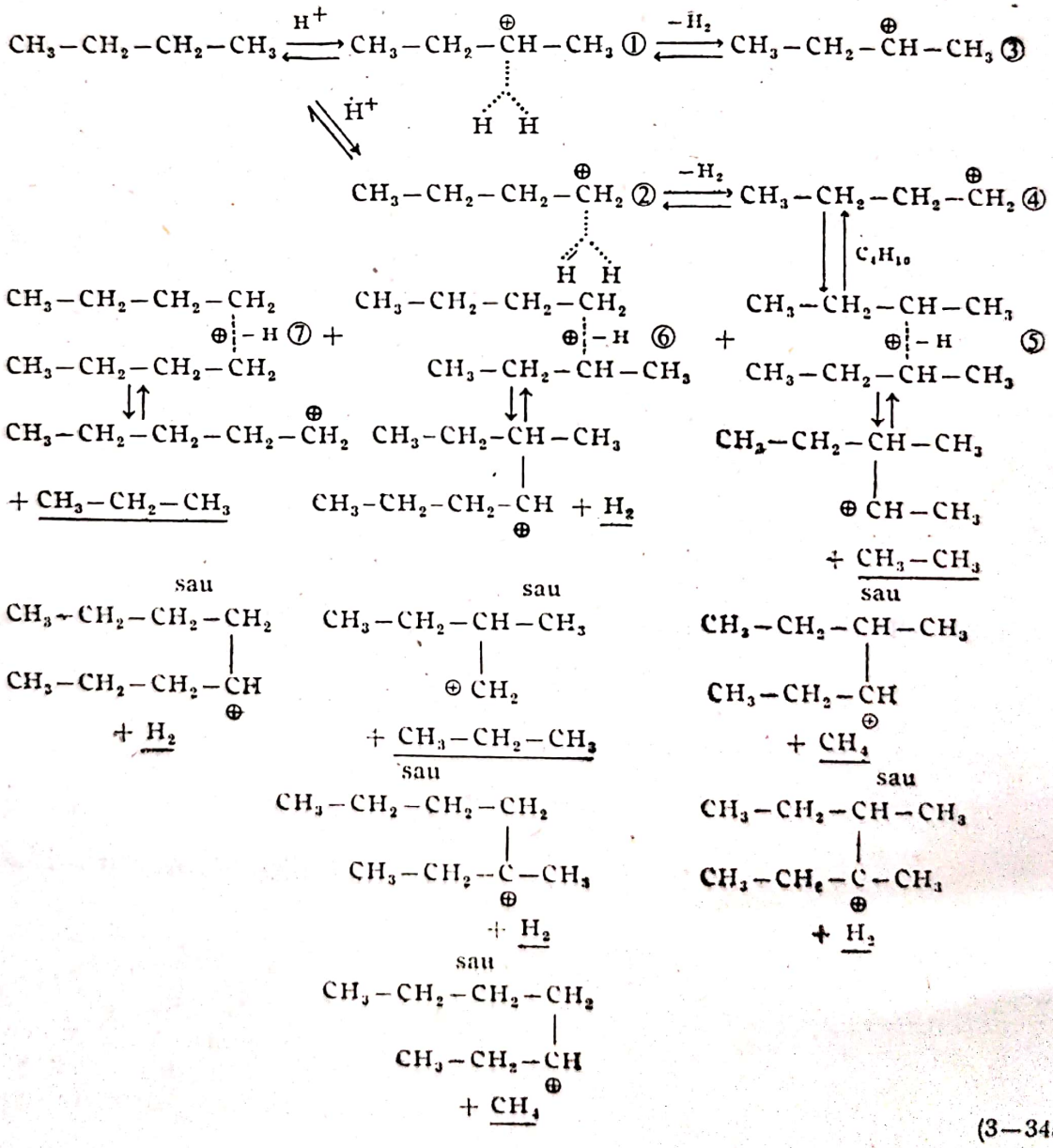
O variantă interesantă pentru sinteza polimerilor hidrocarbonaţi prin policondensarea alcanilor a fost propusă de către T. D. Roberts şi E. L. Calihan Jr. [2498]. Plecînd de la alcani inferiori (metan, etan, propan, *n*-butan) în prezenţa catalizatorilor HSO_3F-SbF_5, ei realizează compuşi formaţi din aproximativ 700 unităţi. Reacţia de policondensare are loc la temperatura camerei, iar randamentul de transformare depinde de natura alcanului şi de durată.

Procesul se poate motiva — în cazul butanului — prin următorul mecanism de reacţie: atacul protonului la legătura C—H sau C—C conduce la un ion carboniu pentacoordinat cu hibridizarea sp^3 avînd structura (*a*), care pierde ulterior hidrogenul generînd



a

cationii corespunzători (*3* şi *4*—schema 3—345). Aceşti ioni pot interacţiona cu altă moleculă de *n*-butan spre a forma ionii pentavalenţi (*5*, *6* şi *7*) care se descompun dînd H_2, CH_4, C_2H_6 sau C_3H_8 şi noi cationi. Procesul continuă implicînd noi molecule de n-butan şi conduce final la compuşii macromoleculari.



(3—345)

Tabela 268

Termodinamica polimerizării (policondensării) alcanilor [2498]

Exp. nr.	Reacția (fază gazoasă)	ΔF° la temperatura camerei, kcal/mol.
1	$2n\text{-}C_4^0 \rightarrow n\text{-}C_8 + H_2$	+ 12
2	$2n\text{-}C_4^0 \rightarrow n\text{-}C_7 + C_1^0$	− 2
3	$2n\text{-}C_4^0 \rightarrow n\text{-}C_6 + C_2^0$	+ 0,3
4	$2n\text{-}C_4^0 \rightarrow n\text{-}C_5 + C_3^0$	+ 0,5

Combinațiile subliniate reprezintă produse secundare ale reacției de policondensare a alcanilor.

Calculele termodinamice (tabela 268) confirmă o mai mare probabilitate pentru reacția de scindare a legăturilor C—C (exp. *2—4*) decît a legăturilor C—H (exp. *1*). Energia liberă calculată pentru diferite acte ale procesului de policondensare a n-butanului, are cea mai mare valoare în cazul dimerizării monomerului (reacție însoțită de eliminare de hidrogen) în comparație cu cea de disproporționare.

M. Jozefowicz și R. Buvet [2499], H. E. Lunk și E. A. Youngman [2500] studiază sinteza unor compuși macromoleculari prin polirecombinare plecînd de la *p*-dilitiubenzen (*a*) sau 4,4′-dilitiubifenil și *m*- sau *p*-xililen dibromuri (*b*) în prezența unor săruri ale metalelor cu valență variabilă:

a) n Li–C$_6$H$_4$–Li + n $CoBr_2$ → [–C$_6$H$_4$–]$_n$ + n Co + $2n$ LiBr (3-346)

b) n Br–CH_2–C$_6$H$_4$–CH_2–Br + n $CrCl_3$ → [–CH_2–C$_6$H$_4$–CH_2–]$_n$ + n $CrCl_3Br_2$

polimerii rezultați se caracterizează, în genere, prin mase moleculare scăzute.

3.9.6.2. Policondensarea oxidativă

A. A. Berlin [2501] caracterizează policondensarea oxidativă drept un proces bazat pe eliminarea hidrogenului sau a altor atomi în urma interacțiunii monomerilor cu diferiți agenți oxidanți. Faptul că desprinderea hidrogenului privește atît legătura C—H cît și grupările de tipul —OH, —SH, —NHR etc, este în măsură să permită sinteza unei game foarte largi de produse carbo- și heterocatenare. Prin mecanismul poli-

condensării oxidative au fost obţinute: poliine [2484, 2485, 2502, 2503], poliarilene [2504, 2505], poliarilenamine [2506—2508], polifenilenaminochinone [2509], polioxifenilene [2510—2512], etc.

Dehidropolicondensarea oxidativă a diacetilenelor are loc cu viteză apreciabilă, chiar la temperatura camerei în mediu de solvent organic, sub acţiunea catalitică a sărurilor de Cu^{2+} sau Fe^{2+} şi a aminelor [2502, 2503]. Reacţia decurge după următorul mecanism:

$$HC \equiv C-R-C \equiv CH \xrightarrow{Cu^{2+}} HC \equiv C-R-C \equiv C^- + Cu^+ + H^+ \qquad (3-347)$$

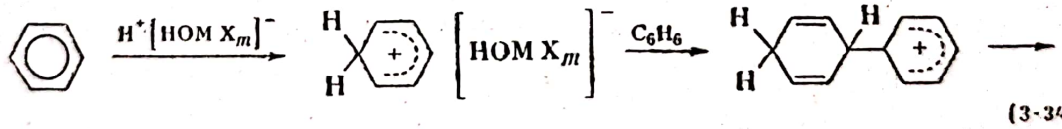
$$2HC \equiv C-R-C \equiv C^- \xrightarrow[Ox]{} 2HC \equiv C-R-C \equiv C^{\cdot}$$

$$\rightarrow HC \equiv C-R-C \equiv C-C \equiv C-R-C \equiv CH \xrightarrow{R(CH\equiv C)_2} \xrightarrow[+Ox]{+Cu^{2+}} [-C\equiv C-R-C\equiv C-]_n \qquad (3-347$$

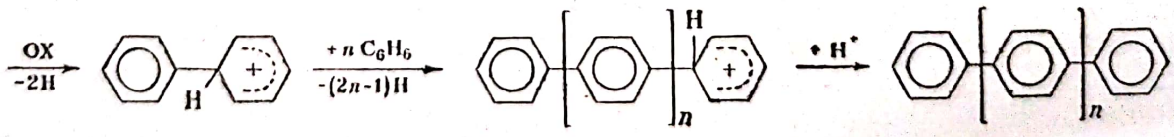
unde: Ox reprezintă oxidantul (O_2 etc).

Natura radicalului R este determinată pentru tipul de polimer sintetizat; astfel, diinele alifatice trec în prima fază la produse liniare care însă reticulează rapid [2513]. Compuşii macromoleculari cu legături triple în catenă probează în general bune proprietăţi termice, electrice sau fotoconductoare, sînt cristaline însă nu depăşesc masa moleculară de 7 000—9 000.

O reacţie foarte interesantă este condensarea oxidativă a benzenului la polifenilene propusă de P. Kovacic şi colaboratorii [2504, 2514] care are loc în prezenţa unui sistem catalitic format dintr-un acid Lewis, apă şi clorură de cupru sau numai clorură ferică. Cele mai eficace combinaţii s-au dovedit a fi următoarele: $AlCl_3$-$CuCl_2$, $SbCl_5$-$CuCl_2$, $AlCl_3$-PbO_2, $AlCl_3$-cloranil. Adaosul de apă probabil că, reacţionează cu acidul Lewis spre a forma complexul $(HOMX_m)^-H^+$ care, la rîndul său, devine un generator de protoni pentru iniţierea policondensării oxidative:



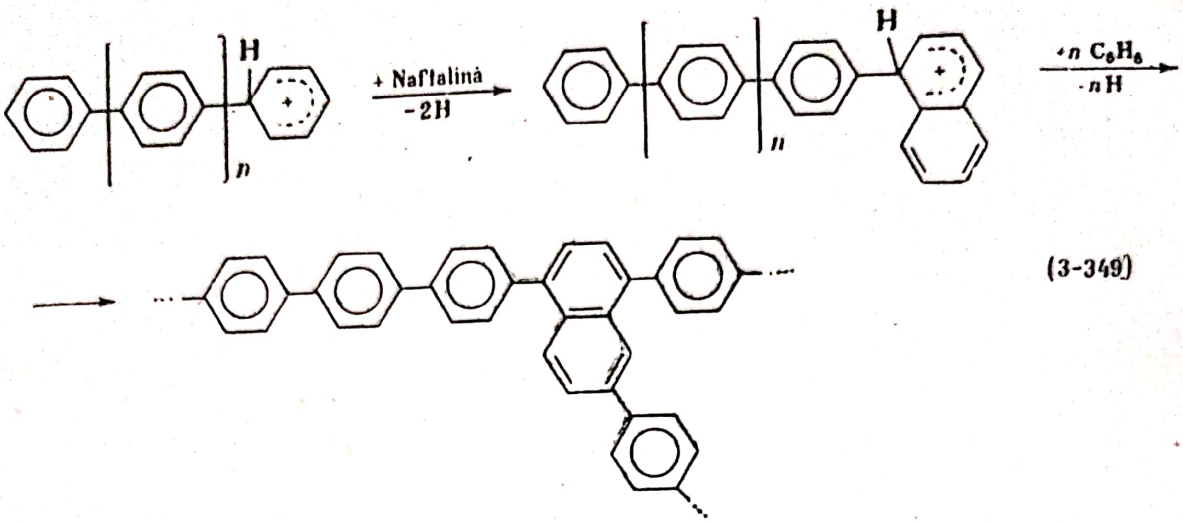
(3-348)



unde: Ox reprezintă oxidantul ($CuCl_2$, $FeCl_3$, cloranil etc.)

Mecanismul se aseamănă cu cel de polimerizare cationică al olefinelor; centrul activ crescător este un ion benzoniu la care adiţionează continuu noi molecule de benzen. Este posibil că ionul benzoniu transferă protonul la o altă moleculă (benzen, naftalen, antracen) şi se transformă în grupare fenil terminală.

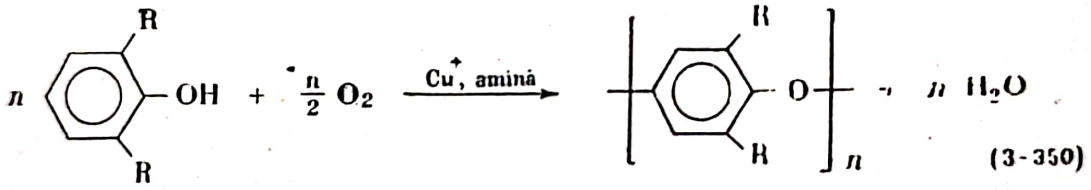
Conducerea reacţiei în prezenţa naftalenului favorizează obţinerea de copolimeri sau de polimeri ramificaţi [2501].



(3-349)

Poli(*p*-fenilenele) obţinute sînt închise la culoare, cu mase moleculare reduse şi prezintă o remarcabilă stabilitate termică (pînă la 700—800 °C în atmosferă inertă).

În anul 1959 A. S. Hay şi colaboratorii [1783] obţin polieteri aromatici cu următoarea structură generală:

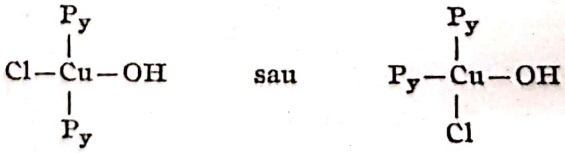


(3-350)

printr-o reacţie de policondensare oxidativă sub acţiunea catalitică a clorurii cuproase în prezenţa piridinei ca ligand şi solvent. Se pot utiliza şi alte amine (primare, secundare, terţiare) atît ca liganzi cît şi cu rol de catalizatori. Clorura cuproasă, în prezenţa piridinei fixează un mol de oxigen la patru moli de sare trecînd metalul la starea de valenţă superioară (II). Sub această formă combinaţia leagă două molecule de ligand (piridină sau amină) dînd

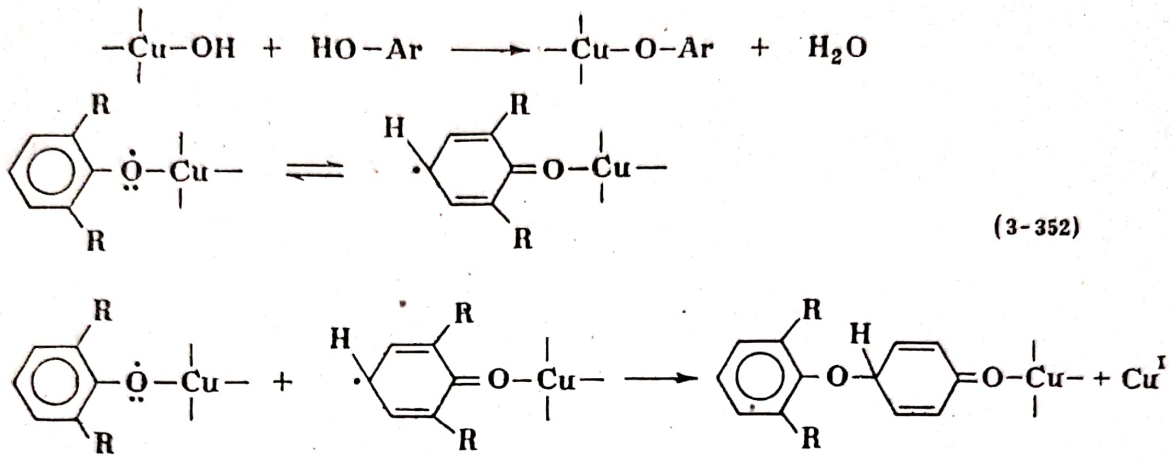
$$4CuCl + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cu(OH)Cl \qquad (3-351)$$

un complex ce corespunde structurilor:



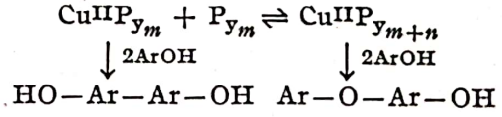
complex răspunzător de apariţia radicalilor fenoxi, ca intermediari în sinteza poli(fenileterilor). Oxigenul absorbit are rolul de a menţine ionul metalic din complex în stare bivalentă [1780], [2515]. În ultimul timp s-a catalizat aceeaşi reacţie cu ajutorul complexului $KOH/CuCl_2$-piridină [2516].

În prima fază a reacţiei de policondensare oxidativă complexul catalitic interacţionează cu fenolul generînd speciile active fenoxi-radicalice, iar în etapele următoare, prin cuplarea acestora, se formează punţile eterice caracteristice compusului macromolecular [2512]:



(3-352)

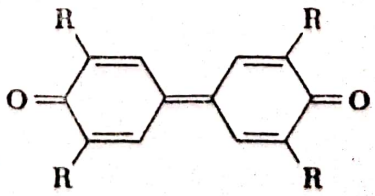
De remarcat posibilitatea unor încatenări cu formarea legăturilor C—C în dauna celor C—O—C. A. S. Hay şi colaboratorii stabilesc că modul de înlănţuire al fenoxiradicalilor este determinat de raportul piridină /Cu^I [2515]. Se pare că, funcţie de cantitatea de piridină, sînt posibile două formaţiuni complexe care diferă din punct de vedere al cifrei de coordinaţie, faţă de piridină. Complexul cu cifra de coordinaţie mai mică acţionează preferenţial în cuplarea de tip C—C; dimpotrivă, complexul cu cifra de coordinaţie mai mare favorizează legarea fenoxiradicalilor prin punţi C—O—C:



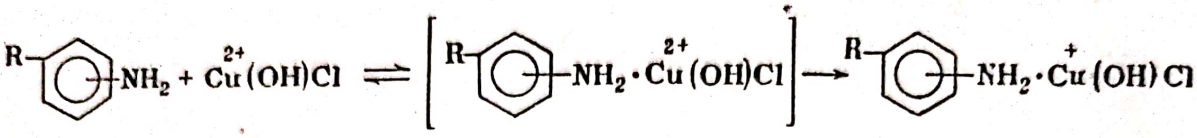
(3—353)

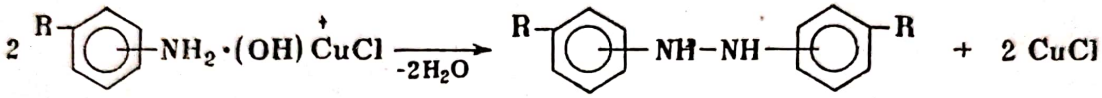
Trebuie precizat, că în primele etape ale reacţiei de policondensare oxidativă se formează cu preponderenţă oligomeri cu masă moleculară joasă; compusul macromolecular este specia dominantă în fazele de conversie ridicată, ceea ce probează caracterul treptiform al întregului proces [2512].

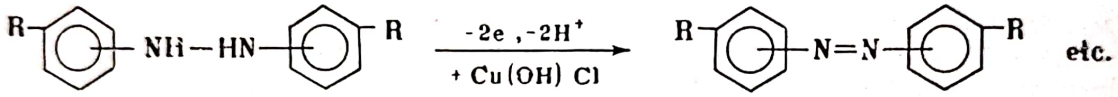
La policondensarea oxidativă a derivaţilor fenolici este important rolul jucat de radicalul R·. A. S. Hay [2517] stabileşte că numai fenolii cu substituenţi alchilici de dimensiuni mici (de exemplu 2,6-dimetilfenol) conduc la polieteri, în timp ce combinaţiile cu radicali voluminoşi (*t*-butil, isopropil) formează preferenţial difenilchinone:

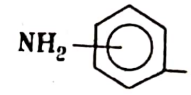


Un mecanism similar cu sinteza poli(fenileterilor) este cel întîlnit în prepararea poliazoarilenelor [2501, 2518, 2519] plecîndu-se de la diamine aromatice care pot fi uşor oxidate cu O_2, în prezenţa complexului de CuCl şi piridină sau a chelaţilor feroşi şi mediu apos [2519], chiar la temperaturi joase. Schematic reacţia poate fi reprezentată prin următoarea succesiune:



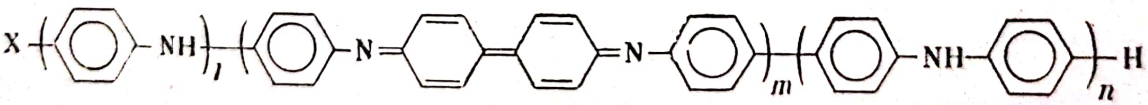




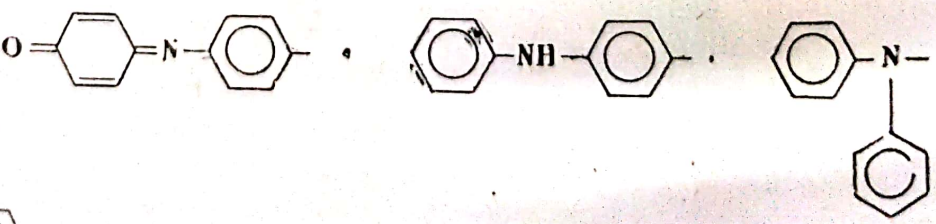
unde R reprezintă $-NH_2$,  etc

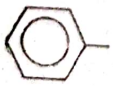
(3—354)

O altă trăsătură a policondensării oxidative priveşte aminele aromatice secundare, care trec uşor la compuşi macromoleculari în absenţa catalizatorilor, numai prin simpla acţiune a oxigenului la temperaturi de 200—250 °C [2506, 2508]. Datele spectrale au scos în evidenţă prezenţa în astfel de polimeri a unor fragmente de tip chinoniminic sau trifenilaminic, ceea ce presupune o structură catenară de tipul [2508]:



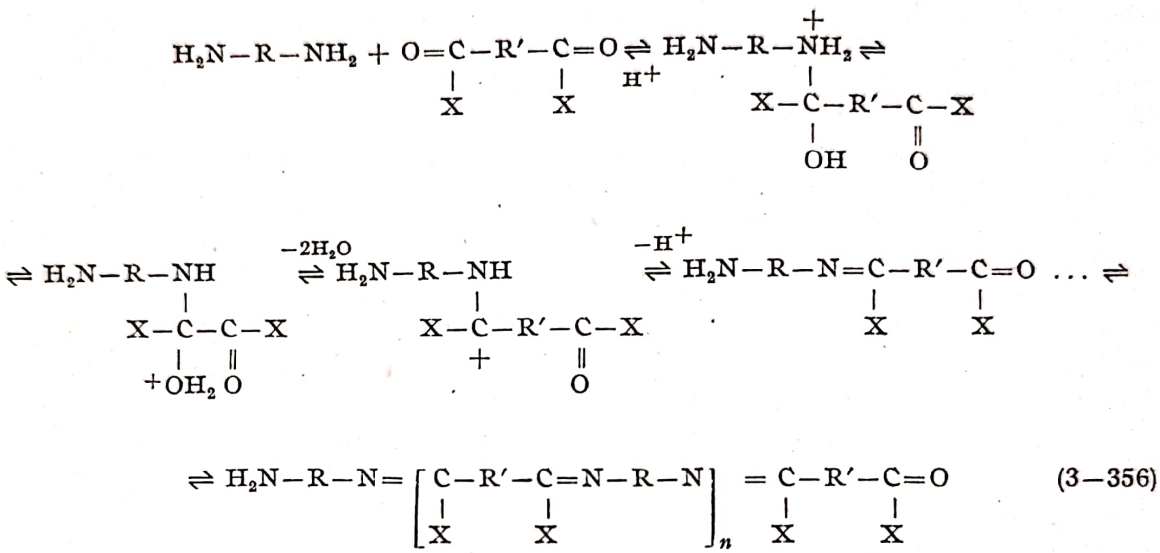
(3-355)

unde X poate fi: 

sau 

3.9.6.3. Policondensarea prin intermediul grupei carbonil

Tipice pentru procesele de policondensare cu participarea grupei carbonil sînt reacţiile de sinteză a polimerilor cu structuri azometinice sau de baze Schiff [2520—2522] care pot fi ilustrate prin următoarea schemă generală [1780, 2501]:



(3—356)

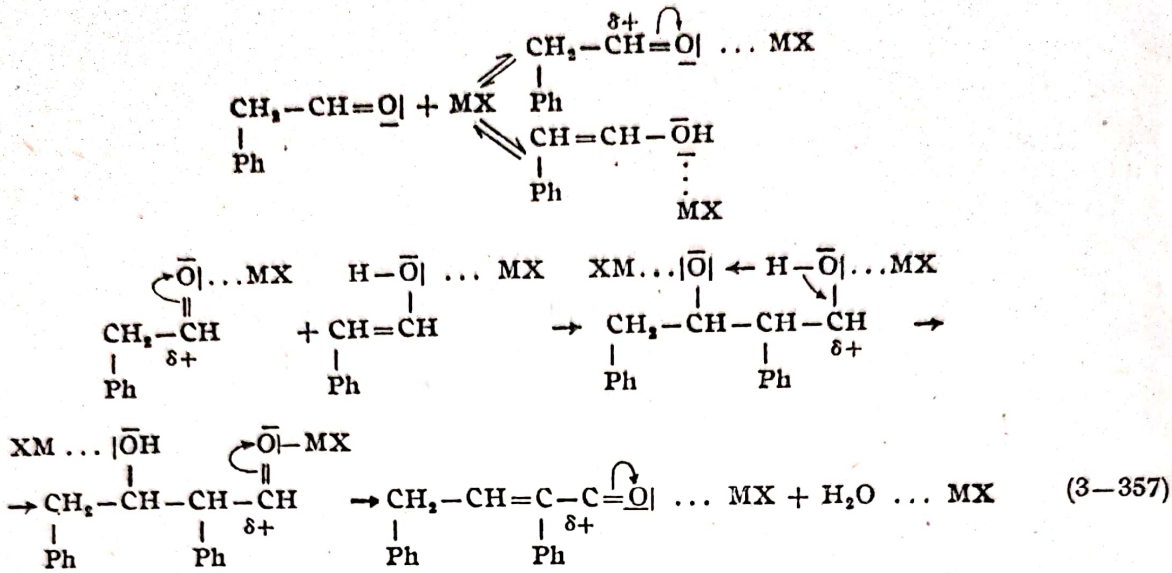
unde: X este H sau CH_3; R — radical de natură aromatică (eventual poate lipsi); R′ — radical polienic, alchilic, arilic sau eterociclic.

Polimerii sintetizaţi se caracterizează prin mase moleculare scăzute, îndeosebi cei cu lanţul catenar puternic nesaturat. Sistemul de legături duble conjugate din asemenea produse determină delocalizarea electronilor π şi implicit diminuarea reactivităţii grupelor carbonil terminale [2523].

V. A. Karghin şi colaboratorii [2524], V. V. Penkovskii [2525] dau sinteza unor polimeri carbocatenari nesaturaţi prin policondensarea acetaldehidei, acetonei, acetofenonei sau a dialdehidelor aromatice cu 2,6-lutidina în prezenţa clorurii de zinc şi a altor acizi de tip Lewis.

Cr. Simionescu şi colaboratorii [2526—2528] realizează o gamă largă de polimeri cu legături duble conjugate prin procedeul policondensării derivaţilor carbonil de tipul fenilacetaldehidei, 2-acetilbenzimidazolului, 1-metil-2-acetilbenzimidazolului, *p*-ferocenilacetofenonei, 5-acetilacetofenonei şi 9-acetilfenantrenului, în prezenţa diferitelor halogenuri metalice. Mecanismul reacţiei de policondensare în prezenţa catalizatorilor menţionaţi constă în complexarea şi activarea grupării carbonil de către halogenura metalică, cînd hidrogenul de la carbonul α devine

mult mai labil; reacţia presupune o treaptă intermediară de tip aldol [2526].



(3—357)

Un studiu comparativ al acţiunii catalitice a unei serii de halogenuri metalice în policondensarea fenilacetaldehidei a condus la alcătuirea următoarei succesiuni de activităţi:

$$SnCl_4 > ZnCl_2 > BF_3 > SbCl_5 > FeCl_3 > TiCl_4 \simeq MgCl_2 > AlCl_3 > SnCl_2 > CoCl_2 > NiCl_2 > CdCl_2.$$

Ordinea se modifică dacă în proces se folosesc alţi monomeri [2528].

De asemenea, investigaţii comparative de ordin teoretic, pe exemplul policondensării acetofenonei şi *p*-ferocenilacetofenonei au relevat influenţa radicalului hidrocarbonat asupra reactivităţii grupei carbonil. Efectul electronodonor al ferocenului produce creşterea densităţii electronice pe gruparea C = 0, respectiv micşorarea reactivităţii *p*-ferocenilacetofenonei comparativ cu acetofenona (tabela 269).

Tabela 269

Caracteristici moleculare ale derivaţilor carbonilici [2528]

Monomerul	Energia totală, (−β)	Energia de rezonanţă, (−β)	Sarcina electrică	
			O în C = O	C în C = O
Acetofenonă	11,7780	3,7780	1,4630	0,6533
p-Ferocenilacetofenonă	40,7600	14,7600	1,4727	0,6654

În prezenţa bazelor gruparea carbonil interacţionează printr-un mecanism de policondensare aldocrotonică, cu participarea hidrogenilor labili din radicalul hidrocarbonat, ataşat acestei grupări. Rezultă, poliene liniare cu masă moleculară joasă.

Scanned with OKEN Scanner

3.9.6.4. Ciclopolicondensarea

Termenul de ciclopolicondensare priveşte procedeele de sinteză a compuşilor macromoleculari cu heterocicluri în catena principală. În ultimii ani au fost publicate numeroase studii şi lucrări asupra polimerilor obţinuţi prin ciclopolicondensare, relevîndu-se însuşiri remarcabile ca: stabilitate termică ridicată ($> 400\,°C$), rezistenţă la acţiunea agenţilor chimici etc. precum şi perspectiva utilizării lor în practică.

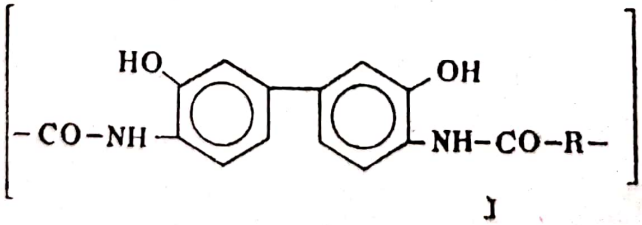
În esenţă ciclopolicondensarea presupune sinteza într-o primă etapă a unor compuşi macromoleculari liniari de tip poliamidic, poliesteric sau de altă natură care au grupări reactive în lanţ şi care în a doua treaptă pot interacţiona intramolecular cu formare de heterocicluri. Primele transformări se caracterizează prin reversibilitate şi nu se deosebesc de procesele clasice de policondensare în timp ce, cele din etapa a doua, cu închidere de cicluri, sînt ireversibile. În afara acestei metode, structuri heterociclice se pot obţine în urma policondensării unor intermediari ciclici sau simultan cu creşterea lanţului macromolecular în policondensarea unor monomeri polifuncţionali, cînd nu este necesară sinteza de precursori macromoleculari [2529].

Literatura este zgîrcită în privinţa informaţiilor asupra cineticii mecanismului proceselor de policiclizare. Este posibil, ca acest fapt, să fie consecinţa dificultăţilor unor analize la polimeri cu grade de solubilitate şi fuzibilitate reduse. Se remarcă totuşi, cîteva studii asupra unor aspecte de cinetică sau termodinamică, pentru cazuri particulare de obţinere a polimerilor heterociclici [2530, 2532]. Astfel, A. N. Pravednikov şi alţii [2530] urmărind reacţia de ciclopolicondensare a aminelor aromate cu derivaţii acizilor dicarboxilici, scot în evidenţă cîteva trăsături generale ale sintezei polimerilor heterociclici. În faza de sinteză a prepolimerilor reacţia celor doi monomeri poate fi privită ca o acţiune de tip electronodonor-acceptor cu formarea intermediară a unui complex cu transfer de sarcină. Schematic procesul include următoarele faze:

$$\text{Reactanţi} \rightleftharpoons \text{Complex } \pi \rightleftharpoons \text{Complex } \delta \rightarrow \text{Produse de reacţie.}$$

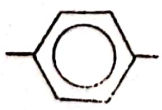
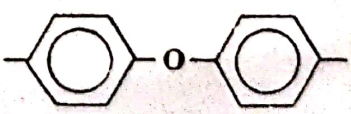
Un atare mecanism este confirmat prin substanţe model.

În treapta a doua, viteza de ciclizare depinde de flexibilitatea catenară a prepolimerului. Astfel, introducînd în lanţul acestuia resturi cu legături



(3-359)

I

unde: R = a)  ; b) ; c) 

de tip eteric, se determină accelerarea vitezei de ciclizare. Tot astfel, ciclizarea poli-*o*-oxamidelor (I) cu unităţi *p*-fenilenice decurge mai lent în comparaţie cu cea a prepolimerilor cu resturi *m*-fenilenice.
Se poate presupune, că *p*-fenilenele facilitează o structură π-π conjugată, care scade flexibilitatea catenară. De altfel, la concluzii similare se ajunge comparînd energiile de activare şi factorii preexponenţiali (tabela 270) de la policiclizarea diferitelor structuri prepolimere.

Tabela 270

Valorile energiilor de activare (E) şi ale factorului preexponenţial (A) pentru procesul de ciclizare a poli-*o*-oxiamidelor la poli(benzoxazoli) [2530]

Tipul prepolimerului	E, kcal/mol	lg A
I *a*	25,0	6,1
I *a* 40% ciclizat	42,0	12,0
I *b*	17,0	4,45
I *c*	17,0	4,45

Produsele caracterizate prin legături rigide necesită o energie de activare ridicată pentru ciclizare. Asemănător se schimbă şi factorul preexponenţial fără a compara însă modificarea energiei.

Se cuvine menţionată posibilitatea de a influenţa viteza de ciclizare, prin schimbarea stării fizice a prepolimerului [2530]. Intermediarii cu grad de ordonare (cristalinitate) ridicat ciclizează de 8 — 10 ori mai lent decît produsele amorfe.

J. A. Krenz şi colaboratorii [2531] în baza unor experimente efectuate cu modele, probează viteze de ciclizare mult sporite în prezenţa aminelor terţiare sau a solvenţilor de tipul dimetilacetamidei. Aceste rezultate se pot explica, prin acţiunea catalitică exercitată de agenţii bazici în procesele de ciclopolicondensare.

Spre a se urmări conversia cu timpul în ciclopolicondensare, I. B. Rabinovici şi colaboratorii [2532] sugerează o metodă de apreciere a gradului de ciclizare a poliheteroarilenelor bazată pe compararea căldurilor de combustie a prepolimerilor şi a polimerului ciclizat printr-o relaţie de forma:

$$N_2 = \frac{\Delta H_1 - M_1 \cdot \Delta h_2}{\Delta h_2(M_2 - M_1) - \Delta H_2 + \Delta H_1}, \qquad (3-360)$$

unde: N_2 este fracţia molară a secvenţelor de ciclopolicondensat în proba finală; M_1, M_2 — masele moleculare ale unităţilor din polimerul intermediar şi final; ΔH_1, ΔH_2 — căldurile de ardere ale prepolimerului şi produsului final puri, în kcal/mol-bază; Δh_2 — căldura de ardere a unui gram din polimerul final.

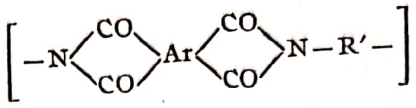
Un bogat material informativ este prelucrat într-o serie de monografii [2529, 2533, 2537] sau articole de sinteză [2535—2539], remarcîndu-se

Scanned with OKEN Scanner

preocupări de ordonare şi clasificare a polimerilor heterociclici, fie după natura substanţelor de plecare [2529], compoziţia heterociclurilor [1780], fie în funcţie de numărul termenilor din ciclu [2534].

3.9.6.4.1. Poliimide

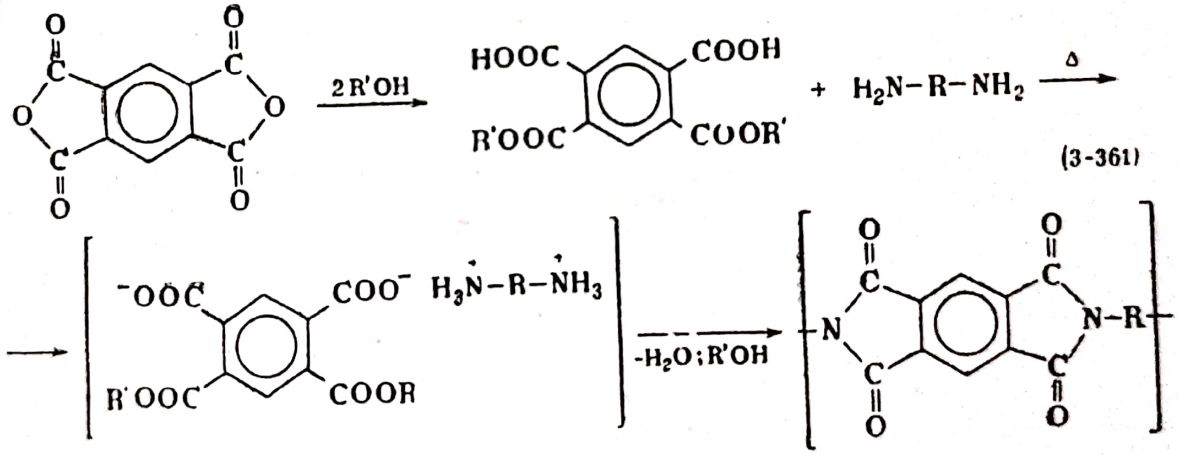
Poliimidele corespund structurii generale (I) şi sînt pînă în momentul de faţă cea mai importantă clasă de polimeri cu heterocicluri în catenă.



I

După natura radicalului R' se pot deosebi două tipuri de poliimide [2533]:
— cu resturi alifatice şi
— cu resturi aromatice în lanţ.
Această împărţire diferenţiază şi metodele de sinteză a polimerilor. Astfel, poliimidele diaminelor alifatice sînt solubile şi fuzibile ceea ce face posibilă prepararea lor printr-un procedeu într-o singură fază.

Dimpotrivă, la obţinerea poliimidelor diaminelor aromatice se impun în genere două etape. În prima se realizează un prepolimer solubil şi fuzibil (acid poliamic) din diester — diacidul anhidridei şi diamină la temperaturi de 110—140°C, produs care în etapa a doua se prelucrează la 250—300°C în fază solidă, sub forma produsului finit [2540]. Schematic reacţia de sinteză a poliimidelor se reprezintă astfel [2529]:

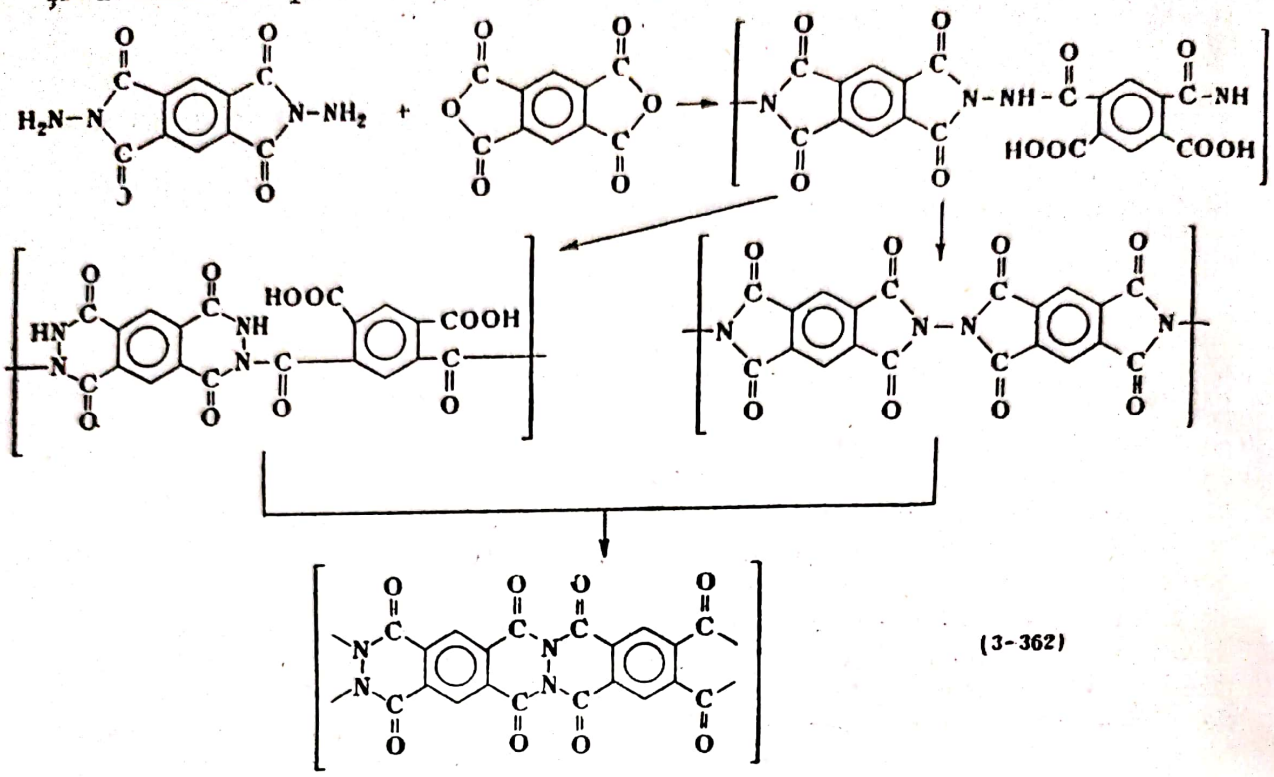


(3-361)

Se poate pleca direct de la dianhidride şi diamine aromatice care interacţionează, în soluţie, chiar la temperatura camerei, foarte rapid printr-un proces exoterm şi reversibil [2540] al cărui echilibru se instalează la circa 78% dianhidridă consumată. Cele mai bune rezultate se obţin prin adăugarea dianhidridei la diamină, viteza de solubilizare a primei reprezentînd treapta determinantă în proces.

V. V. Korşak şi colaboratorii [2541], R. A. Dine-Hart [2542], B. Salle şi alţii [2543] propun sinteza unor structuri poliimidice prin reacţia dianhidridelor cu dihidrazide sau cu hidrazina. Astfel,

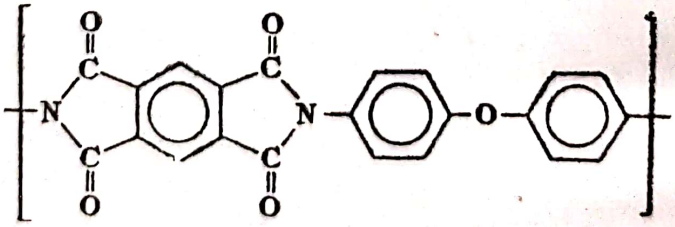
R. A. Dine-Hart [2542] pornește de la N,N'-diaminopiromelitimidă și dianhidrida piromelitică obținînd polimeri de forma:



(3-362)

Procedeul prezintă particularitatea că poliimidele formate suferă rearanjări structurale intramoleculare trecînd la hidrazide ciclice polimere. Postreacții similare au fost remarcate și de către alți autori [2541, 2543].

Recent Y. Imai [2544] obține poliimide în reacția dintre N,N'-bis (etoxicarboxil)piromelitimidă și *p*,*p*'-diaminodifenileter. Sinteza urmează procedeul clasic de formare, într-o primă etapă a prepolimerului prin policondensarea monomerilor în soluție de N-metilpirolidonă la temperatura camerei, pentru ca ciclizarea propriu-zisă să fie definitivată ulterior la 240°C sub vid. După viscozitatea soluției de prepolimer se presupune că poliimida sintetizată va fi caracterizată prin mase moleculare mari. Structural, polimerul se remarcă prin secvențe în care, alături de punți imidice, întîlnim și punți eterice.



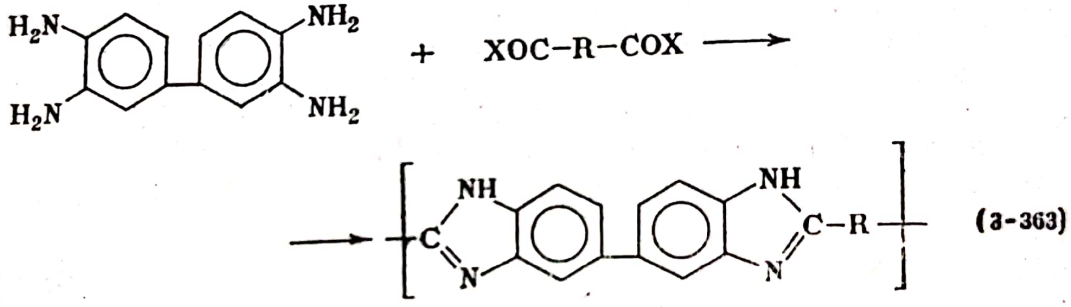
Foarte interesantă este metoda de sinteză a poliimidelor investigată de R. A. Meyers [2545]. Autorul realizează policondensarea dianhi-

dridei piromelitice cu *p,p'*-metilen-bis-(fenilen-izocianat) obţinînd produse cu structuri imidice de masă moleculară joasă solubile în H_2SO_4. Reacţia presupune adiţia anhidridei la izocianat cu formarea unui compus ciclic intermediar ce se descompune ulterior cu eliminare de CO_2 trecînd la polimerul heterociclic corespunzător [2529].

Gama poliimidelor a fost mult lărgită prin diversificarea diaminelor luate în lucru. Reţine atenţia sinteza unor poliimide solubile cu mase moleculare de aproximativ 100 000, prin utilizarea unor diamine cu grupări voluminoase de tip liofil [2546].

3.9.6.4.2. Polibenzimidazoli

Sinteza polibenzimidazolilor se bazează pe reacţia aminelor cu acizi carboxilici sau derivaţi, la care grupele funcţionale se află într-un raport invers celui cerut de prepararea poliimidelor. Obişnuit, se pleacă de la tetramine aromatice de tipul 3,3'-diaminobenzidinei şi acizi dicarboxilici sau derivaţi, între care cel mai utilizat este esterul difenilic [2547]:



(3-363)

unde: X este OH sau —OR'; R — alchil sau aril.

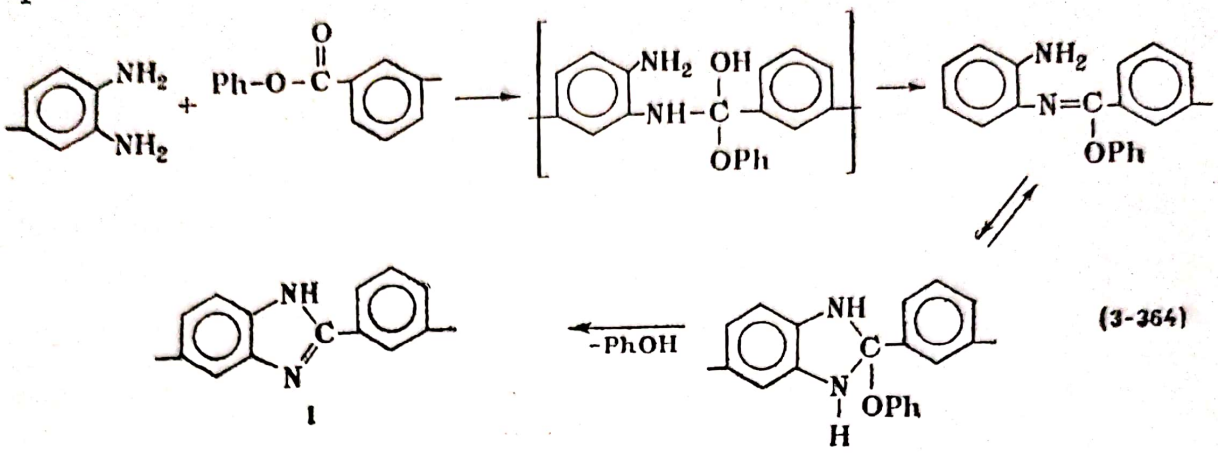
Din punct de vedere al aplicaţiilor cei mai importanţi sînt polimerii total aromatici, dat fiind rezistenţa lor termică superioară.

Polibenzimidazolii se obţin tot printr-un proces în două trepte cu regimuri termice diferite. Astfel, C. S. Marvel şi colaboratorii sintetizează o gamă largă de polimeri cu mase moleculare ridicate plecînd de la 3,3'-diaminobenzidină sau 1, 2, 4,5-tetraaminobenzen şi esteri ai acizilor dicarboxilici aromatici. Reacţia este condusă în topitură, într-o primă fază la 250—280°C în atmosferă de azot şi este definitivată sub vid la circa 400°C. Se obţin polibenzimidazoli cu o remarcabilă rezistenţă termică, o parte din ei fiind solubili în solvenţi organici puternic polari (DMF, DMSO, HCOOH) [2547—2549].

Experimental s-a remarcat că cele mai bune rezultate se dobîndesc în cazul folosirii difenilesterilor [2547] care sînt suficient de rezistenţi în condiţiile de sinteză. La utilizarea acizilor dicarboxilici, respectiv a esterilor lor metilici pot avea loc reacţii secundare de decarboxilare sau de metilare a grupelor amino.

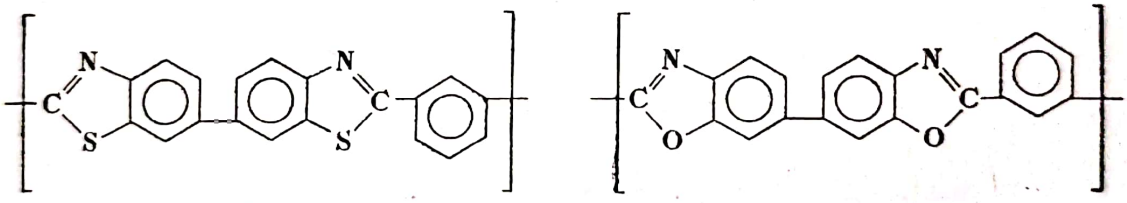
Studiul mecanismului policondensării 3,3'-diaminobenzidinei cu difenil-izoftalat arată două direcţii posibile de desfăşurare a reacţiei. Ambele cunosc ca fază intermediară o structură aldolică strucură, care poate

trece la polimeri de tip polibaze Schiff fie prin eliminare de apă, fie prin îndepărtarea fenolului [2529]. W. Wrasidlo și H. H. Levine [2550] apreciază că apa se elimină cu viteză mai mare decît fenolul astfel încît, scoaterea ultimului din sistem joacă un rol determinant pentru proces:



(3-364)

Y. Iwakura și colaboratorii comunică sinteza de polibenzimidazoli cu mase moleculare mari prin policondensarea în soluție de acid polifosforic a clorhidraților tetraminelor cu acizi dicarboxilici [2551, 2552]. Un procedeu similar stă la baza preparării de polibenztiazoli (II) [2553] și polibenzoxazoli [2554, 2555] (III) plecîndu-se de la acizi dicarboxilici aromatici și bis-*o*-aminotiofenoli, respectiv bis-*o*-aminofenoli:

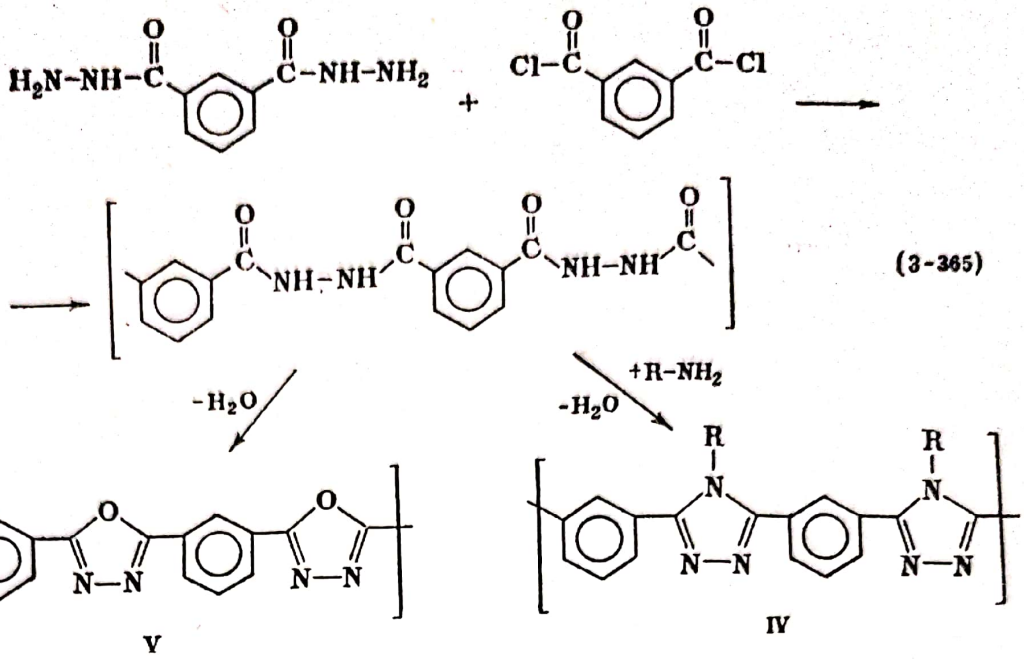


II III

Se menționează deasemenea sinteza polibenzimidazolilor N-substituiți, care deși nu prezintă proprietăți termice superioare, dovedesc o remarcabilă stabilitate oxidativă [2529].

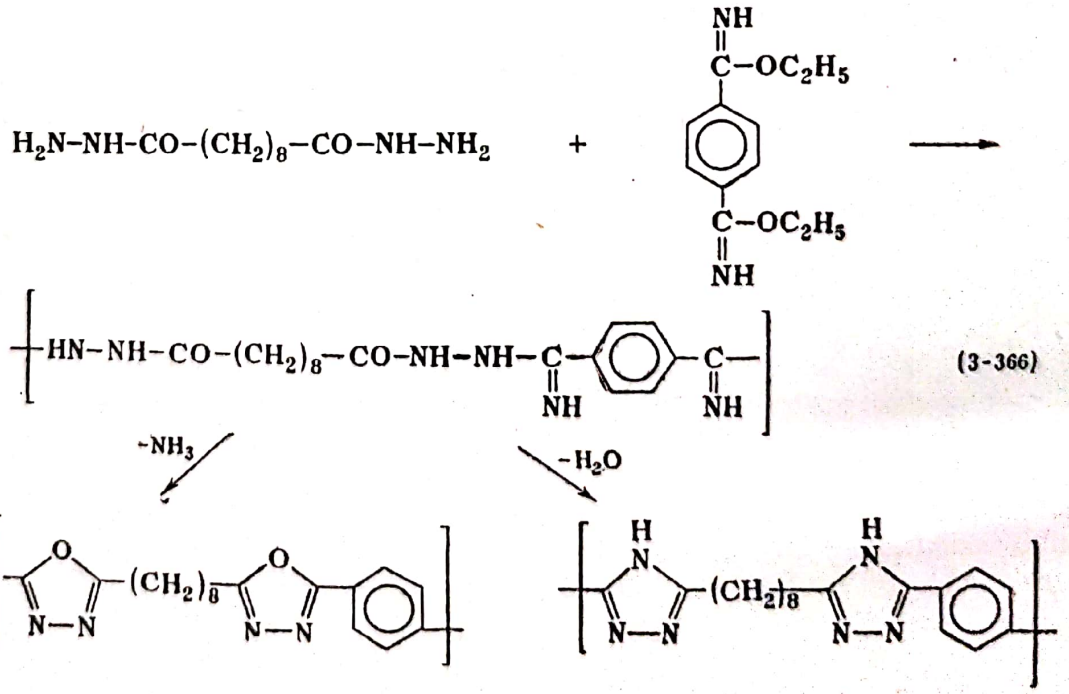
3.9.6.4.3. Alte tipuri de polimeri heterociclici

În ultimul timp s-a discutat posibilitatea obținerii unor fibre rezistente la temperaturi ridicate sau la acțiunea acizilor și bazelor, din polimeri de tipul politriazolilor (IV) sau polioxadiazolilor (V). La baza sintezei lor stau polihidrazidele preparate prin interacțiunea hidrazinei sau a hidrazidelor acizilor dicarboxilici cu diacizi, diesteri, sau dicloruri acide [2556]. Polihidrazidele încălzite la 180—280° trec aproape cantitativ, după eliminarea apei, la polioxadiazoli, produse insolubile și infuzibile [2556]; în timp ce prin încălzirea la 200°C în soluție de acid polifosforic în prezența aminelor trec în politriazoli [2557]:

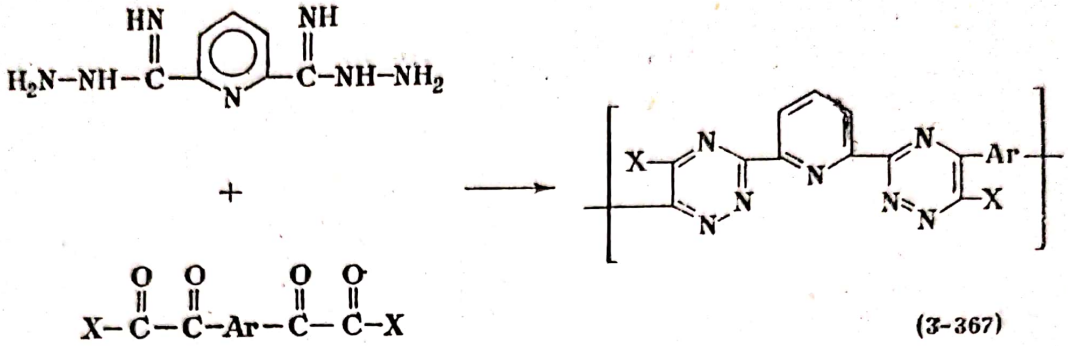


I. Zugrăvescu şi colaboratorii [2558—2561] utilizează pentru sinteze de poli-1,3,4-oxadiazoli şi poli-1,2,4-triazoli reacţia de ciclopolicondensare a dihidrazidelor alifatice şi aromatice cu alchil sau aril diimidoetilesteri în soluţie de piridină sau N-metilpirolidonă. Procedeul presupune formarea intermediară a unor poli-N-acilamidrazone care sînt convertite în produse finale prin eliminare de amoniac sau apă. Sensul reacţiei de sinteză poate fi dirijat după natura diimidoesterilor utilizaţi. Astfel, în cazul diimidoesterilor hidrocloruraţi, se formează preponderent polioxadiazoli, iar monomerii bazici nehidrocloruraţi conduc la politriazoli.

Principial, sinteza unor polimeri ciclici alifatici se redă prin următoarea schemă:



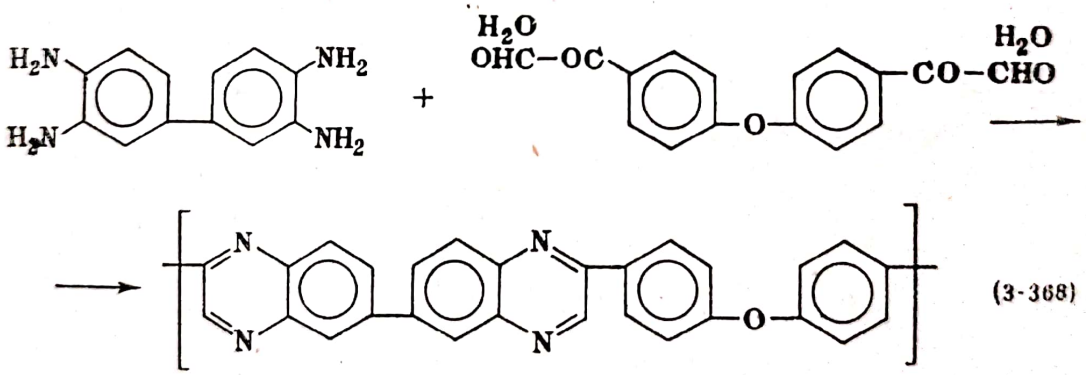
Sînt interesante sintezele de ciclopolicondensare ale lui P. M. Hergenrother şi ale colaboratorilor săi [2562, 2563], care realizează o gamă largă de poli-as-triazine substituite sau nesubstituite, plecînd de la 2,6-piridindiildiamidrazone şi diglioxali sau dibenzili aromatici:



(3-367)

Produsele de policondensare în soluţie de *m*-crezol la temperatura mediului ambiant, constitue un amestec de izomeri ce diferă prin poziţia ocupată de substituentul X.

J. K. Stille şi colab. [2564], G. P. de Gaudemaris şi colab. [2565], studiază sinteza unor noi polimeri heterociclici de tipul polichinoxalinelor. Metoda preparativă presupune interacţiunea tetraaminelor aromatice (ex. 3,3′-diaminobenzidină) cu bis-glioxalii de tipul p,p′-oxi-bis(fenilenglioxalhidrat), după următoarea schemă:



(3-368)

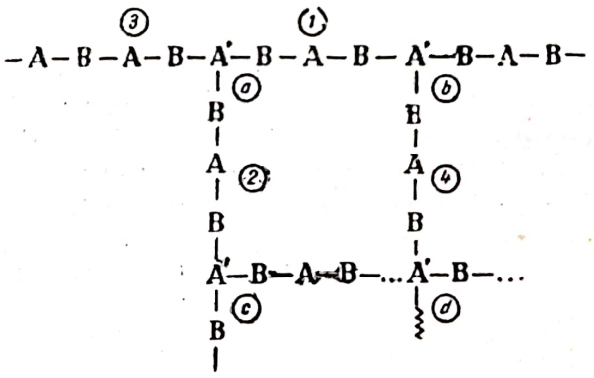
În locul diglioxalilor se pot utiliza dibenzili aromatici (ex: p,p′-oxidibenzil) care, la condensarea cu tetraamine formează polichinoxaline fenilsubstituite [2566], polimeri dotaţi cu o mai bună solubilitate, stabilitate termo-oxidativă şi uşurinţă în prelucrare. Procesul de sinteză prezintă unele particularităţi care amintesc de policondensarea interfacială.

În sfîrşit, sînt menţionate şi alte tipuri de polimeri heterociclici ca: polibenzoxazinele sau polichinazolindionele [2567], polipirazolii [2568], polichinazoltriazolii [2423], poliimidazopirazolonele [2569] şi alţii [1923, 2570—2571] care întregesc gama produselor, de dată recentă, cu termostabilitate ridicată.

Scanned with OKEN Scanner

3.10. POLICONDENSAREA TRIDIMENSIONALĂ

Precum este ştiut, reacţiile de policondensare ale sistemelor bifuncţionale conduc la polimeri liniari a căror funcţionalitate rămîne constantă pe toată durata procesului. Adăugînd în acest sistem o substanţă cu mai mult de două grupe funcţionale, apar produse cu structură ramificată şi tridimensională în care numărul centrilor de reacţie creşte progresiv pe măsură ce înaintează procesul. De exemplu, în policondensarea unor monomeri de tipul a—A—a şi b—B—b, la care s-a adăugat monomerul trifuncţional a—A′—a, lanţurile macromoleculare vor avea posibilitatea să se dezvolte
|
a
în mai multe direcţii. Cu cît vor fi incorporate mai multe unităţi polifuncţionale, cu atît catena va fi mai reactivă şi va creşte probabilitatea de includere a unor noi secvenţe. Un astfel de proces prezintă aspectul unei creşteri explozive a polimerului care, de la un anumit grad de conversie separă o fază insolubilă de gel, constînd din macromolecule puternic reticulate (I). Trebuie precizat că în acest stadiu nu tot materialul este insolubil. Partea de gel reprezintă numai un mic procent din totalul amestecului de reacţie, restul fiind format din combinaţii macromoleculare liniare sau parţial ramificate, solubile, ce alcătuiesc faza de „sol" [1886]. În genere, sînt suficiente doar cîteva macromolecule de dimensiuni mari reticulate spre a induce gelifierea.



I

În fazele ulterioare ale procesului de policondensare faza de gel se dezvoltă pe seama fracţiunilor solubile — a „solului", pînă cînd întreg amestecul se transformă într-o masă insolubilă cu viscozitate foarte mare, alcătuită din reţeaua tridimensională a unei macromolecule uriaşe de masă moleculară infinită [1780].

Fenomenul de gelifiere este o caracteristică a policondensării tridimensionale şi apare la un moment bine determinat al reacţiei, cunoscut sub denumirea de *punct de gel*. Acest parametru se poate defini ca valoarea gradului de conversie la care viscozitatea sistemului devine atît de mare

Scanned with OKEN Scanner

încît îşi pierde fluiditatea, iar bulele de gaz încetează să se mai desvolte [1776]. Apariţia gelifierii are loc în general brusc, dar conversia exactă la care se petrece este destul de greu de precizat.

Cunoaşterea punctului de gel prezintă atît însemnătate teoretică cît şi practică. Astfel, printr-o simplă comparare a valorilor experimentale şi calculate, se pot face aprecieri teoretice asupra reactivităţii grupelor funcţionale în corelaţie cu dimensiunea radicalului la care sînt ataşate, sau se poate determina coeficientul de ramificare [1850]. Practic, conversia critică de gelifiere reprezintă o limită pînă la care se poate merge cu reacţia de sinteză a unor prepolimeri, evitînd obţinerea de produse insolubile sau infuzibile.

3.10.1. STABILIREA PUNCTULUI DE GEL

3.10.1.1. Relaţia Carothers

Cu o oarecare aproximaţie valoarea conversiei critice la care se produce gelifierea se poate stabili cu ajutorul relaţiei (3—9) formulată de Carothers:

$$\alpha = 2/\overline{f} - 2/\overline{P}_n\overline{f}.$$

Astfel, dacă se admite că la punctul de gel, $\overline{P}_n$ adoptă o valoare infinit mare, termenul al doilea din membrul drept al ecuaţiei (3—9) devine egal cu zero, iar ecuaţia se transformă în:

$$\alpha_{cr} = 2/\overline{f}. \qquad (3-370)$$

Este suficient să se cunoască funcţionalitatea medie a sistemului spre a putea aprecia momentul la care se induce gelifierea. O atare concluzie se verifică numai în cazurile de stoichiometrie a grupărilor funcţionale reactante [2572]. De exemplu, în reacţia de policondensare a glicerinei cu acidul ftalic, luate în raportul molar 2/3, conversia critică va fi de 0,833. În situaţiile de neechivalenţă este necesară calcularea funcţionalităţii medii prin relaţia lui S. H. Pinner [2573] (3—371), în care: indicele j se

$$\overline{f} = \frac{2\sum_{j=1}^{k} f_j N_j}{\sum_{i=1}^{n} N_i} \qquad (3-371)$$

referă la substanţele aflate în sistem în cantităţi sub cele stoichiometrice, iar indicele i se referă la toate tipurile de molecule din sistemul de policondensare.

De exemplu, pentru un amestec ternar de N_A, N_B şi N_C moli cu funcţionalităţi f_A, f_B, respectiv f_C, în care moleculele A şi C au acelaşi tip de centri de reacţie, însă suma grupelor funcţionale f_A şi f_C este mai mică

Scanned with OKEN Scanner

decît cantitatea de grupe f_B, funcţionalitatea medie se determină cu expresia :

$$\bar{f} = \frac{2(f_A N_A + f_C N_C)}{N_A + N_B + N_C}, \tag{3—372}$$

sau

$$\bar{f} = \frac{2rf_A f_B f_C}{f_A f_C + r\rho f_A f_B + r(1-\rho) f_A f_C}, \tag{3—373}$$

pentru

$$r = \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_B f_B}, \tag{3—374}$$

$$\rho = \frac{N_C f_C}{N_A f_A + N_C f_C}. \tag{3—375}$$

În cazul particular cînd $f_C > 2$ iar $f_A = f_B = 2$, relaţia (3—373) devine :

$$\bar{f} = \frac{4rf_C}{f_C + 2r\rho + rf_C(1-\rho)}, \tag{3—376}$$

respectiv conversia critică este :

$$\alpha_{cr} = \frac{1-\rho}{2} + \frac{1}{2r} + \frac{\rho}{f_C}. \tag{3—377}$$

3.10.1.2. Teoria statistică a gelifierii

Pentru interpretarea statistică a fenomenului de gelifiere P. J. Flory [2] şi W. H. Stockmeyer [1884, 1885] pornesc de la următoarele ipoteze :

— grupele funcţionale de aceeaşi natură au aceeaşi reactivitate, indiferent de masa moleculară a polimerului ;

— în reacţia de policondensare nu au loc interacţiuni între grupele funcţionale aparţinînd aceleiaşi molecule.

Prin introducerea în sistem a monomerului multifuncţional, acesta determină formarea unei reţele tridimensionale (fig. 229), caracterizată prin noduri (*a*,*b*,*c* etc), unde se găsesc unităţile monomere de ramificare (cu funcţionalitate mai mare ca doi) şi lanţuri (*1*, *2*, *3* etc), care reprezintă porţiunile de catenă aflate între două unităţi de acest tip. Din punctul de ramificare (*a*) se desprind trei lanţuri, dintre care două (*1* şi *3*) au la ambele capete uni-

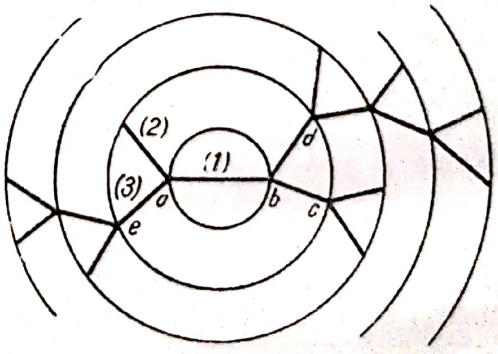


Fig. 229. Reprezentarea schematică a unei reţele tridimensionale [2]

tăţi monomere multifuncţionale, în timp ce lanţul (2) se termină printr-o grupare a monomerului bifuncţional.

Se defineşte drept coeficient de reticulare γ, raportul între numărul lanţurilor care se mărginesc bilateral prin puncte de reticulare şi numărul total de catene ce pleacă dintr-un nod. Cu alte cuvinte, γ reprezintă probabilitatea ca o grupă funcţională dată a unei unităţi de reticulare să fie legată de o unitate similară. Alternativa ca gruparea în discuţie să se lege de un monomer bifuncţional este $(1 - \gamma)$ [1776].

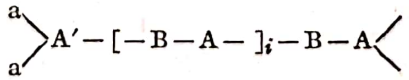
Mărimea coeficientului de reticulare depinde de concentraţia relativă a unităţilor bifuncţionale şi a celor de reticulare, precum şi de fracţiunea consumată din cele două tipuri de centri de reacţie aflaţi în sistem. Pentru un lanţ mărginit bilateral prin monomeri de funcţionalitate $f > 2$, din fiecare unitate de reticulare se pot dezvolta $(f - 1)$ noi lanţuri. Probabilitatea ca unul din lanţurile rezultate să se lege de o nouă unitate de reticulare va fi egală cu $1/(f - 1)$. Deci, există cel puţin o şansă din $(f - 1)$ de a se forma o nouă catenă mărginită bilateral de monomeri multifuncţionali, respectiv să rezulte o reţea tridimensională. Valoarea critică a coeficientului de reticulare pentru formarea gelului va fi dată de:

$$\gamma_{cr} = \frac{1}{f - 1} \qquad (3-378)$$

unde: f reprezintă funcţionalitatea monomerului multifuncţional sau media funcţionalităţii amestecului de substanţe polifuncţionale. De exemplu, pentru un sistem în care există un monomer de funcţionalitate 3, $\gamma_{cr} = 1/2$. Dacă $\gamma < 1/2$ la orice punct de ramificare vom avea mai puţin de o şansă, din două, ca fiecare catenă să conducă la alte două lanţuri şi reţeaua rezultată va fi cel mult un compus macromolecular liniar cu ramificaţii. Dimpotrivă, pentru $\gamma > 1/2$ există o probabilitate mai mare ca din fiecare punct de reticulare să se dezvolte două noi catene, respectiv o reţea tridimensională.

În cazul policondensării unui sistem format din monomerii bifuncţionali de tipul a—A—a şi b—B—b cu o substanţă trifuncţională a—A′—a
|
a

se vor obţine segmente cu structura:



în care i poate lua valori de la zero la infinit.

Se notează prin α_A şi α_B gradele de conversie ale proceselor în care au participat centrii de reacţie ai monomerilor de tip „A” şi „B”. Fie, ρ şi $(1 - \rho)$ proporţiile de grupări funcţionale intrate şi neintrate în reacţie, aparţinînd monomerului trifuncţional şi respectiv bifuncţional. Probabilitatea ca monomerul B să fi reacţionat cu unitatea de reticulare A′ este $\alpha_B \cdot \rho$, iar probabilitatea de interacţiune cu monomerul bifuncţional A este $\alpha_B(1 - \rho)$; α_A reprezintă probabilitatea de consum a unei grupări funcţio-

nale de tip „a" în interacțiunea cu monomerul B. Prin urmare, pentru un lanț din rețea în care $i = 2$, probabilitatea formării acestuia va fi

$$\gamma' = \alpha_A[\alpha_B(1-\rho)\alpha_A]^2\alpha_B\rho. \tag{3-379}$$

În cazul unui lanț ce conține i unități structurale

$$\gamma(i) = \alpha_A\alpha_B\rho[\alpha_A\alpha_B(1-\rho)]^i. \tag{3-380}$$

Pentru a obține coeficientul de ramificare este necesar să se calculeze probabilitatea de formare a tuturor lanțurilor, indiferent de mărimea lui i, ceea ce se realizează prin însumarea relației (3—380). Deci:

$$\gamma = \sum_{i=0}^{\infty} [\alpha_A\alpha_B(1-\rho)]^i\alpha_A\alpha_B \cdot \rho, \tag{3-381}$$

aceasta reprezintă o serie geometrică convergentă de forma:

$$\gamma = \alpha_A\alpha_B\rho[1 + \alpha_A\alpha_B(1-\rho) + \alpha_A^2\alpha_B^2(1-\rho)^2 + \ldots],$$

a cărei sumă este:

$$\gamma = \frac{\alpha_A\alpha_B\rho}{1 - \alpha_A\alpha_B(1-\rho)}. \tag{3-382}$$

Considerînd că raportul stoichiometric al grupărilor funcționale este $N_A/N_B = r$, se poate scrie $\alpha_A : \alpha_B = 1/r$, respectiv $\alpha_B = r\alpha_A$, de unde:

$$\gamma = \frac{r\alpha_A^2\rho}{1 - r\alpha_A^2(1-\rho)} = \frac{\alpha_B^2\rho}{r - \alpha_B^2(1-\rho)}. \tag{3-383}$$

Corelînd relațiile (3—383) cu (3—378) se deduce valoarea conversiei critice în punctul de gel, în raport cu grupele funcționale de tip A.

$$\alpha_{cr} = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}}. \tag{3-384}$$

Deosebim o serie de cazuri particulare pornind de la compoziția amestecului de reacție.

1) În sistem există echivalență între grupele funcționale; atunci $r = 1$, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, iar relațiile (3—383) și (3—384) se transformă în (3—385), respectiv (3—386),

$$\gamma = \frac{\alpha^2\rho}{1 - \alpha^2(1-\rho)}, \tag{3-385}$$

$$\alpha_{cr} = \frac{1}{[1 + \rho(f-2)]^{1/2}}. \tag{3-386}$$

2) În sistem lipsește monomerul bifuncțional de tip a—A—a, în acest caz: $\rho = 1$, pentru $r < 1$, relațiile (3—383) și (3—384) devin:

$$\gamma = r\alpha_A^2 = \frac{\alpha_B^2}{r} \tag{3-387}$$

Scanned with OKEN Scanner

şi

$$\alpha_{cr} = \frac{1}{[r + r(f-2)]^{1/2}}, \qquad (3-388)$$

iar pentru $r = 1$

$$\gamma = \alpha^2 \qquad (3-387a)$$

şi

$$\alpha_{cr} = \frac{1}{(f-1)^{1/2}}. \qquad (3-388\ a)$$

3) În sistem există numai substanţe multifuncţionale ($f > 2$); probabilitatea ca o grupă reactivă a unităţii de reticulare să interfereze cu o unitate similară va fi identic egală cu probabilitatea ca ea să reacţioneze, adică $\gamma = \alpha$, ceea ce duce la:

$$\alpha_{cr} = \frac{1}{f-1}. \qquad (3-389)$$

Ecuaţiile (3—377) şi (3—386) oferă valoarea superioară, respectiv inferioară a conversiilor critice la care se petrece gelifierea. În practică însă, conversia determinată experimental se plasează obişnuit ca medie între cele două limite (tabela 271). Discrepanţele întîlnite sînt atribuite fie reacţiilor intramoleculare, fie inactivităţii centrilor activi din punctele de ramificare. Ambele cauze duc la risipa de unităţi multifuncţionale.

Tabela 271

Valorile calculate şi observate ale punctului de gel pentru sistemul acid propan-1,2,3-tricarboxilic, dietilen glicol şi acid adipic sau succinic [2]

Acidul bifuncţional $r = \frac{[COOH]}{[OH]}$		Conversia la punctul de gel				$\gamma_{obs.}$ la pct. de gel.
		p	Calculată [rel. (3—377)]	Calculată, [rel. (3—386)]	Observată	
Adipic	1,000	0,293	0,951	0,879	0,911	0,59
Succinic	1,000	0,194	0,968	0,916	0,939	0,59
Succinic	1,002	0,404	0,933	0,843	0,894	0,62
Adipic	0,800	0,375	1,063	0,955	0,991	0,58

3.10.1.3. Alte teorii asupra procesului de gelifiere

Procesele de policondensare se abat de cele mai multe ori, în practică, de la desfăşurarea ideală; postulatul echireactivităţii tuturor grupelor funcţionale se dovedeşte ireal. În tratarea statistică a sistemelor de policondensare multifuncţională se are în vedere, în principal, gradul de transformare al grupărilor funcţionale, fără să se ţină seama de raportul ce există între vitezele de formare sau de rupere a legăturilor, respectiv de constanta de echilibru a reacţiei.

M. Gordon şi colaboratorii [2574—2576] dezvoltă teoria proceselor numită în cascadă luînd în consideraţie dependenţa liniară a

Scanned with OKEN Scanner

energiei de formare pentru o nouă legătură de numărul preexistent al acestora în moleculă, respectiv efectul substituției anterioare asupra vitezelor de formare sau rupere a legăturilor [2577].

Teoria proceselor în cascadă are la bază o funcție generatoare sau funcția probabilității legăturii, care pentru un sistem multifuncțional se poate reda prin relația [2574]:

$$F_0(\theta_\alpha \theta_\sigma \theta_\omega) = \sum_{i,j,k} p_{i \cdot j \cdot k} \theta_\alpha^i \theta_\sigma^j \theta_\omega^k, \qquad (3-390)$$

unde: θ_α, θ_σ, θ_ω sînt variabile auxiliare, iar $p_{i \cdot j \cdot k}$ probabilitatea ca o unitate monomeră oarecare din sistem să posede i legături intermoleculare, j — legături intramoleculare și k — grupe funcționale libere. Dacă sistemul de plecare constă din S tipuri diferite de unități monomere, atunci S funcții inițiale vor fi interpretate drept componente ale unei singure funcții de tip vectorial [1886]. Dintr-o astfel de funcție se pot deduce relații relativ simple, pentru aprecierea celor mai variați parametri caracteristici ai sistemului [2575, 2576]. Astfel, punctul de gel este exprimat de relația:

$$F_0^\alpha(1, 1, 1) = F_0^{\alpha\alpha}(1, 1, 1), \qquad (3-391)$$

unde exponentul α precizează diferențierea funcției inițiale în raport cu variabile auxiliare θ_α.

Interpretarea teoretică a reacției de ciclizare întîlnită des în sistemele de policondensare multifuncțională presupune utilizarea unui aparat matematic complex. În absența ciclizării relația (3—391) se verifică foarte exact, dar reprezintă cazul limită pentru aceste procese. Teoria dezvoltată de M. Gordon și G. R. Scantlebury [2578] care ia în considerare interacțiunile de reticulare și efectul legăturilor preformate asupra noilor legături chimice, permite stabilirea punctului de gel — în condițiile aproximării gradului de ciclizare ca tinzînd la zero — folosind în acest scop procedeul de extrapolare la volum nul (concentrație infinită) a conversiilor critice realizate în soluții de diferite concentrații (tabela 272). Aplicabili-

Tabela 272

Punctul de gel în sistemele acid adipic-pentaeritritol (AA-PE) și acid adipic-trimetiloletan (AA-TME) [2574]

Sistemul	Raportul inițial [COOH]/[OH]	Conversia critică, α_{cr}			
		În masă		Extrapolată la volum zero	
		Gordon ș.a.	Stockmeyer	Gordon ș.a.	Stockmeyer
AA-PE	0,5	0,802±0,006			
AA-PE	0,75	0,680±0,004			
AA-PE	1,00	0,623±0,006	0,63	0,561	0,578±0,005
AA-PE	1,50	0,737±0,010		0,670	
AA-PE	2,00	0,867±0,007		0,790	
AA-TME	0,67	0,868±0,005			
AA-TME	1,00	0,719±0,003		0,667	
AA-TME	1,50	0,868±0,005		0,814	

Scanned with OKEN Scanner

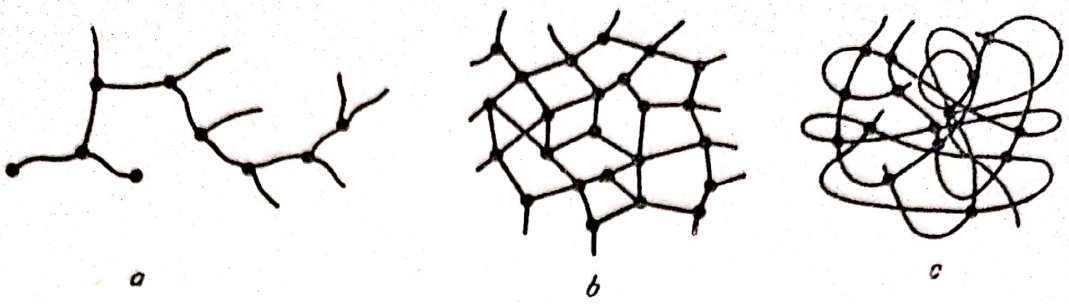


Fig. 230. Reprezentarea schematică pentru conformaţiile posibile la o macromoleculă multifuncţională:
a — tip arbore; *b* — planară; *c* — *S*-topologică [1886].

tatea teoriei este verificată pe mai multe sisteme de policondensare multifuncţională [2574, 2578]; ea oferă informaţii preţioase asupra cineticii sau distribuţiei masei moleculare în aceste procese.

Relativ recent, C. M. Bruneau [2579] dezvoltă o nouă teorie referitoare la sistemele de policondensare tridimensională, bazată pe metoda grafurilor. Autorul asimilează ansamblul de monomeri uniţi prin legături chimice într-o reţea tridimensională cu un graf topologic al unei macromolecule multifuncţionale. În raport cu conformaţiile posibile se pot distinge grafuri topologice tip arbore (fig. 230 *a*), cînd dintr-un punct de reticulare porneşte un singur lanţ, grafuri planare (fig. 230 *b*) şi neplanare (fig. 230 *c*) (*S*-topologice) caracterizate prin dezvoltarea mai multor lanţuri din aceeaşi unitate de ramificare în plan sau în spaţiu. Trebuie reţinut că, în această teorie se iau în considerare legăturile intramoleculare, respectiv posibilitatea formării ciclurilor, care determină în bună măsură proprietăţile fizice, fizico-chimice şi mecanice ale produsului final.

În definirea fazei de gel se pleacă de la următoarele concepte [1886]:

— sistemul considerat este multifuncţional, adică este alcătuit dintr-un mare număr de unităţi monomere susceptibile să se unească între ele prin mai mult de două extremităţi;

— legăturile se realizează într-un spaţiu tridimensional;

— condiţiile de formare a diferitelor subansambluri ale sistemului sînt aleatoare (nu există o direcţie preferenţială de dezvoltare) atît din punct de vedere termodinamic, cît şi steric;

— proprietăţile fizice, fizico-chimice şi mecanice ale fazelor constituente ale sistemului sînt net diferenţiate;

— proprietăţile cele mai reprezentative, fuzibilitatea, viscozitatea, solubilitatea, umflarea, sînt expresia mobilităţii relative a subansamblurilor individuale constituente ale sistemului (monomeri, lanţuri, ramificaţii etc).

În baza acestor postulate se poate defini o stare negelifiată ca fiind un sistem macromolecular structurat căruia i se poate asimila un graf planar şi o stare gelifiată avînd corespondent un graf de tip *S*-topologic.

Tratarea matematică a problemei presupune urmărirea evoluţiei grafului asimilat sistemului considerat în funcţie de gradul de desăvîrşire al reacţiei (α), iar pentru uşurinţa descrierii i se asociază un graf conex compus din

Scanned with OKEN Scanner

toate elementele celui real (monomeri, produse, legături realizate, nerealizate, nerealizabile, dar presupuse a fi realizabile). Este important, ca în descriere să fie evaluate proporţiile diferitelor categorii de ramificaţii înglobînd toate realizările posibile, în raport cu unităţile de reticulare şi grupele funcţionale care vor constitui în fond ramurile grafului. O asemenea analiză face posibilă asocierea pentru fiecare categorie de reticulări a unei probabilităţi $P_{i,j}^k$ ce măsoară proporţia de ramificaţii B_{ij}^k, caracterizate prin k-legături realizate, i-nerealizate şi j-nerealizabile. Stabilirea condiţiei de formare a gelului (tranziţia structurală critică) se rezumă în cele din urmă la aprecierea momentului de formare a ciclurilor care, în termeni de grafuri, corespunde situaţiei cînd un număr de subansambluri cu structură statistică posedă conformaţia topologică necesară apariţiei unei legături intramoleculare (trecerea de la graf planar la cel S-topologic).

Pentru un sistem alcătuit din monomeri bifuncţionali cu centri de reacţie de acelaşi fel şi substanţe multifuncţionale (heterogam real), condiţia de gelifiere este îndeplinită dacă probabilităţile P_{ij} asociate la k ramificaţii B_{ij}^k verifică relaţia:

$$\frac{P_{00}}{P_{00} + P_{10} + \sum_{j=1}^{\infty} P_{0j}} = \frac{2}{f}, \qquad (3-392)$$

unde f este funcţionalitatea medie a nodurilor grafului.

Teoria grafurilor conduce la rezultate aflate în foarte bună concordanţă cu valorile obţinute experimental; erorile se situează în general sub 2%.

Un mod deosebit de abordare a problemei gelifierii este întîlnit în lucrările lui L. M. Pismen şi S. I. Kuceanov [1906]. Ei realizează o rezolvare riguroasă a ecuaţiilor cinetice ale procesului de policondensare multifuncţională stabilind relaţii care permit determinarea punctului de gel pentru o compoziţie oarecare a amestecului de plecare.

3.10.2. GRADUL DE POLICONDENSARE ŞI DISTRIBUŢIA MASEI MOLECULARE ÎN POLICONDENSAREA TRIDIMENSIONALĂ

Gradul mediu de policondensare în sistemele polifuncţionale se poate calcula făcînd raportul între numărul total de molecule existente înainte de reacţie şi numărul de macromolecule formate la un grad de conversie α_A. Fie sistemul discutat anterior (§. 3.10.1.2.) în care participă monomerii A_f, A_2 şi B_2 (indicii inferiori se referă la funcţionalităţi) cărora le corespund N_A funcţii de tip A şi N_B funcţii de tip B. Gradul de policondensare mediu, la conversia α_A este:

$$\bar{P}_n = \frac{\frac{N_A}{2}(1-\rho) + \frac{N_A}{f}\rho + \frac{N_A}{2}}{\left[\frac{N_A}{2}(1-\rho) + \frac{N_A}{f}\rho + \frac{N_B}{2}\right] - \alpha_A N_A}. \qquad (3-393)$$

Scanned with OKEN Scanner

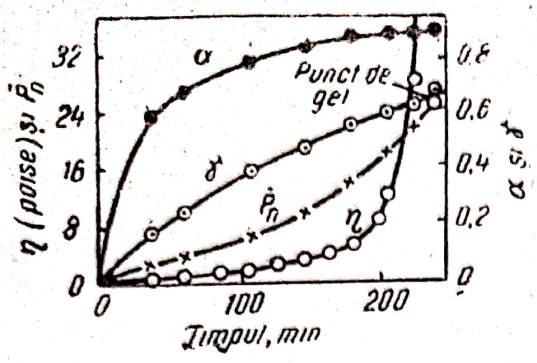


Fig. 231. Policondensarea tridimensională a sistemului dietilenglicol-acid succinic și acid tricarbalilic [2]

unde termenul $\alpha_A N_A$ reprezintă numărul de legături nou formate [1776]. Pentru

$$N_B = \frac{N_A}{r} \text{ se obține:}$$

$$\bar{P}_n = \frac{f\left(1 - \rho + \frac{1}{r}\right) + 2\rho}{f\left(1 - \rho + \frac{1}{r} - 2\alpha_A\right) + 2\rho}. \quad (3-394)$$

Într-un sistem de policondensare multifuncțională gradul mediu numeric de policondensare prezintă o variație deosebită de cea a viscozității [2] (fig. 231). Ultima înregistrează o creștere bruscă în apropierea punctului de gel în timp ce P_n se modifică monoton crescător. Evident, alura adoptată probează sensibilitatea viscozității pentru orice schimbare a masei individuale a macromoleculelor și mai puțin față de numărul acestora [1780].

Spre deosebire de policondensarea bifuncțională, sistemele polifuncționale prezintă o distribuție a maselor moleculare mult mai largă, diferențiindu-se două situații corespunzătoare stărilor de gelifiere și post-gelifiere. Pentru calcule se va face apel la relația (3—9), transcrisă sub forma:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \alpha f/2} = \frac{N_0}{N}. \quad (3-395)$$

Presupunînd un sistem în care are loc homopolicondensarea unui monomer multifuncțional, pentru o unitate x-meră oarecare din cele „fx" grupări inițiale vor exista $[fx-2(x-1)]$ centri nereacționați, după ce s-au format $(x-1)$ legături. Probabilitatea ca o grupare oarecare să facă parte din merul x este dată de:

$$P'(x) = \alpha^{x-1}(1-\alpha)^{fx-2x+1}. \quad (3-396)$$

Existînd z posibilități de încatenare, probabilitatea ca un centru nereacționat să facă parte din x-mer va fi:

$$P(x) = z\alpha^{x-1}(1-\alpha)^{fx-2x+1}. \quad (3-397)$$

Pentru termenul z ca funcție de „x" și „f" a fost stabilită expresia (3—398), [2,1776].

$$z = \frac{(fx-x)!}{x!(fx-2x+1)!}. \quad (3-398)$$

Probabilitatea $P(x)$ reprezintă raportul între numărul de grupări funcționale din x-mer și totalul grupărilor nereacționate:

$$P(x) = \frac{(fx-2x+2)N_x}{f \cdot N_0(1-\alpha)}. \quad (3-399)$$

unde N_x reprezintă moli de x-mer.

Scanned with OKEN Scanner

Prin combinarea relaţiilor (3—395) (3—397) şi (3—399) se ajunge la ecuaţia (3—400)

$$n_x = \frac{Nx}{N} = \frac{z \cdot f \cdot \alpha^{x-1}(1-\alpha)^{fx-2x+2}}{(fx-2x+2)(1-f\cdot\alpha/2)}, \quad (3-400)$$

sau

$$n_x = \frac{y \cdot \alpha^{x-1}(1-\alpha)^{fx-2x+2}}{1-\alpha\cdot f/2}, \quad (3-400\ a)$$

în care n_x — reprezintă funcţia de distribuţie numerică a moleculelor polimere, iar $y = zf/(fx-2x+2)$. Cunoscînd că $W_x = x \cdot n_x \cdot N/N_0$, funcţia de distribuţie ponderală va fi :

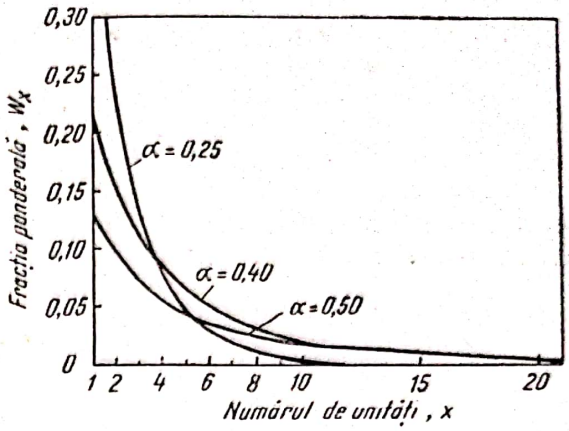


Fig. 232. Distribuţia fracţiunilor gravimetrice pentru polimerul de condensare a unui monomer trifuncţional, unde $\gamma = \alpha$ [1776].

$$W_x = y \cdot x \cdot \alpha^{x-1}(1-\alpha)^{fx-2x+2}. \quad (3-401)$$

Reprezentarea grafică a relaţiei (3—401) este dată în figura 232, pentru homopolicondensarea unui monomer trifuncţional.

Pe baza relaţiilor (3—400) şi (3—401) se pot obţine $\bar{P}_n$ şi respectiv $\bar{P}_w$ [2] :

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-f\cdot\alpha/2} \quad \text{şi} \quad \bar{P}_w = \frac{1+\alpha}{1-\alpha(f-1)}. \quad (3-402)$$

Din compararea celor două expresii rezultă relaţia (3—403)

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{(1+\alpha)(1-f\cdot\alpha/2)}{1-\alpha(f-1)}. \quad (3-403)$$

Se observă că dacă α se apropie de $\alpha_{cr}\left(=\frac{1}{2}\right)$, valoarea raportului $\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \to \infty$, iar lăţimea curbei de distribuţie a maselor moleculare se lărgeşte extrem de mult.

Transcriind relaţia (3—401) sub forma :

$$W_x = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} x \cdot \omega'_x \cdot \beta^x, \quad (3-404)$$

unde s-a notat :

$$\omega'_x = \frac{f(fx-x)!}{(fx-2x+1)!\,x!}, \quad (3-405)$$

şi

$$\beta = \alpha(1-\alpha)^{f-2}. \quad (3-406)$$

Scanned with OKEN Scanner

Se poate arăta că pentru $\alpha \leqslant \alpha_{cr}$ suma $\sum_{x=1}^{\infty} W_x = 1$ sau

$$\sum_{x=1}^{\infty} W_x = \frac{(1-\alpha)^3}{\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} x \cdot \omega'_x \cdot \beta^x = 1. \qquad (3-407)$$

Dacă valoarea lui $x \to \infty$, fracţia gravimetrică tinde la zero, deci vom avea un şir convergent pentru care:

$$\sum_{x=1}^{\infty} x \cdot \omega'_x \cdot \beta^x = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2}. \qquad (3-408)$$

Mărimile β şi α se pot calcula din (3—406), care, pentru $f = 3$ dă $\beta = \alpha(1-\alpha)$, ceea ce arată că β este definit prin două valori ale lui α: α_1 şi α_2 dependente prin egalitatea $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$. Dacă: $\alpha_1 < \alpha_2$ atunci,

$$\alpha_1 \leqslant \alpha_{cr} < \alpha_2, \qquad (3-409)$$

iar în relaţia (3—408) la conversii mai mici decît cea corespunzătoare punctului de gel se va lua α_1 în loc de α, iar pentru conversii mai mari α_2:

$$\sum_{x=1}^{\infty} x \cdot \omega'_x \cdot \beta^x = \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2}. \qquad (3-410)$$

Chiar şi după punctul de gel în sistem pot exista oarecari cantităţi de sol, a căror fracţie ponderală W_s se exprimă:

$$W_s = \frac{(1-\alpha_2)^2}{\alpha_2 \sum_{x=1}^{\infty} x \cdot \omega'_x \cdot \beta^x}, \qquad (3-411)$$

sau, ţinînd seama de (3—410)

$$W_s = \frac{(1-\alpha_2)^2}{\alpha_2} \cdot \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2}. \qquad (3-412)$$

Fracţia ponderală a gelului este:

$$W_g = 1 - W_s = 1 - \frac{(1-\alpha_2)^2}{\alpha_2} \frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2}, \qquad (3-413)$$

dar $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$, deci:

$$W_s = \frac{(1-\alpha_2)^3}{\alpha_2^3} \quad \text{şi} \quad W_g = 1 - \frac{(1-\alpha_2)^3}{\alpha_2^3}. \qquad (3-414)$$

P. J. Flory efectuează o riguroasă analiză a variaţiei fracţiei ponderale a macromoleculelor de diferite tipuri şi a gelului, în funcţie de gradul de conversie al reacţiei (α), scoţînd în evidenţă apariţia bruscă a fazei de

Scanned with OKEN Scanner

gel şi creşterea ei rapidă după depăşirea conversiei critice (fig. 233). Pe măsură ce reacţia înaintează, dispersitatea dimensională creşte, formîndu-se molecule de dimensiuni tot mai mari în detrimentul celor mici, cu toate că acestea din urmă prevalează numeric pe cele din prima categorie.

Raportînd relaţia (3—404) la (3—412) se obţine fracţia ponderală a solului existent ca x-mer, indiferent de conversia atinsă în proces:

$$W'_x = \frac{W_x}{W_s} = \frac{(1-\alpha_1)^2}{\alpha_1} \cdot x \cdot \omega'_x \cdot \beta^x. \qquad (3-415)$$

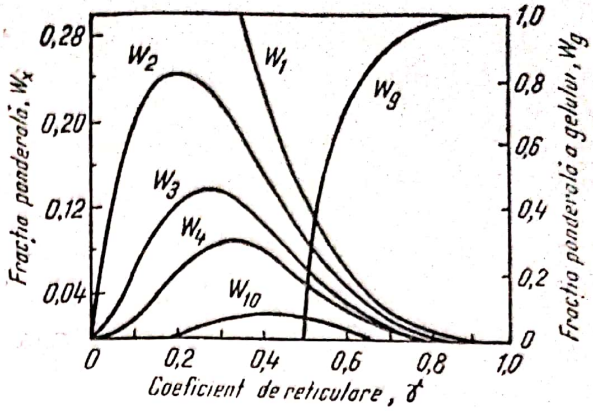


Fig. 233. Funcţia de distribuţie ponderală W_x a diferitelor specii finite şi a gelului în sistemul de homopolicondensare a unui monomer trifuncţional pentru cazul: $\gamma = \alpha$[2].

În ecuaţia (3—404) în locul lui α s-a luat α_2, întrucît probabilitatea de ramificare în acest caz este w_x. Ecuaţia (3—415) este adecvată calculelor de distribuţie pentru $\alpha > \alpha_{cr}$ [2580].

3.10.3 PREPOLIMERI STATISTICI

La conversii sub cea corespunzătoare punctului de gel, produsele de policondensare multifuncţională continuă să fie solubile şi fuzibile, putînd fi prelucrate cu uşurinţă. Polimerii corespunzători acestei faze din procesul de sinteză sînt denumiţi obişnuit prepolimeri, constituind materia primă pentru plasticele reticulate. Ulterior în timpul prelucrării, după introducerea în sistem a unor adaosuri, sau ca produse finite, printr-un tratament termic adecvat, policondensarea prepolimerilor poate continua pe seama grupelor funcţionale libere din structura lor, pînă la formarea unor produse insolubile şi infuzibile. Cei mai răspîndiţi prepolimeri statistici de interes practic sînt răşinile de tip alchidic, fenol-formaldehidic sau carbamidic.

3.10.3.1. Răşini alchidice

Denumirea de răşini alchidice este atribuită poliesterilor tridimensionali, produse ale policondensării acizilor bibazici sau a anhidridelor lor cu alcooli trifuncţionali sau tetrafuncţionali [2581]. După natura reactanţilor se pot deosebi următoarele tipuri de răşini alchidice [1861]:

A. Poliesteri din reactanţi bifuncţionali.
— saturaţi;
— nesaturaţi.
B. Poliesteri din reactanţi polifuncţionali.
— nemodificaţi;
— modificaţi cu:
  — uleiuri (sicative sau nesicative);
  — răşini (naturale sau sintetice).

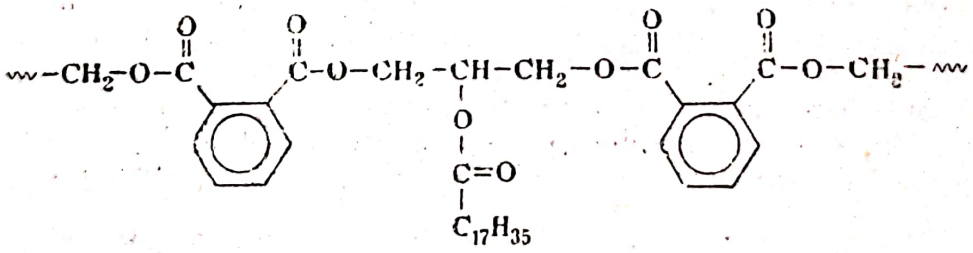
Scanned with OKEN Scanner

R. W. Lenz [1780] deosebește două tipuri de rășini alchidice, după modul în care se realizează reticularea în faza finală: poliesteri saturați a căror rețea tridimensională se obține prin policondensarea centrilor de reacție proveniți de la monomerii multifuncționali și poliesteri nesaturați, pentru care structura reticulată este realizată în urma copolimerizării dintre dublele legături din catena poliesterică și un monomer vinilic.

Un exemplu tipic pentru rășinile alchidice îl reprezintă poliesterii rezultați din policondensarea anhidridei ftalice cu glicerina. Pentru a diminua frecvența legăturilor transversale și pentru a forma un polimer cu lanțuri mai flexibile, în sistem se adaugă fie acizi monocarboxilici, fie acizi bibazici sau dioli cu catenă alifatică lungă [2581].

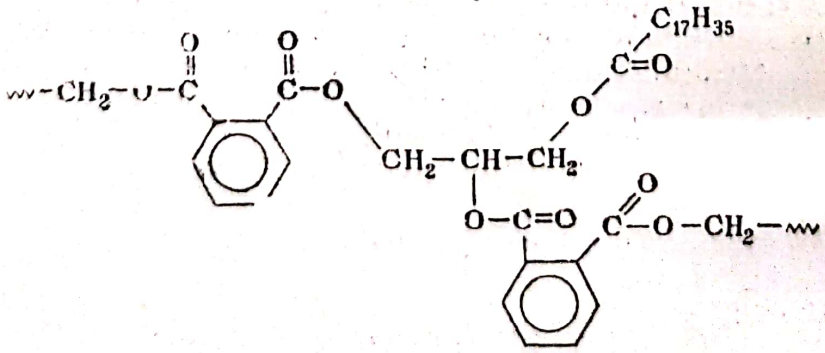
Investigații de ordin cinetic au semnalat că în astfel de sisteme anhidrida ftalică interacționează ușor atît cu hidroxilii primari ai glicerinei cît și cu cei secundari [2581, 2582]. Cea de a doua grupare carboxil din monoesterul format reacționează greu cu grupele hidroxil primare și foarte greu cu cele secundare [2582]. Similar, acidul monocarboxilic din sistem va interfera mult mai ușor cu hidroxilii primari ai glicerinei decît cu cei secundari. Din acest motiv, prin amestecarea concomitentă a celor trei reactanți (metoda acidă), se crează premizele ca grupările —OH primare ale glicerinei să reacționeze cu anhidrida ftalică rămînînd ca acidul monocarboxilic să se fixeze la grupările secundare [2581].

O modificare adusă procedeului (metoda alcoolizei) constă în tratarea cu anhidridă ftalică a diesterilor glicerici ai acizilor monocarboxilici, cînd grupele carboxil sînt legate la hidroxilii primari; în aceste condiții anhidrida nu poate interacționa decît cu grupele hidroxil secundare [2581]. În consecință, în prezența acizilor monocarboxilici este posibilă obținerea uneia din următoarele structuri:



I

(3-416)



II

Din observarea procesului de gelifiere, în sistemele de policondensare cu formare de rășini alchidice, se desprinde o oarecare neconcordanță între valorile teoretice și cele experimentale ale conversiei critice. În general, punctul de gel apare la un grad de transformare mai mare decît cel calculat. O primă ipoteză atribuie această nepotrivire diferențelor de reactivitate între grupele hidroxil primare și secundare ale glicerinei [1780]. Studii recente scot în evidență faptul că în astfel de sisteme se produce o separare de fază, înaintea gelifierii macroscopice, dată pe seama formării unor rețele tridimensionale macromoleculare, cu solubilitate limitată [1825, 1843, 2583, 2584]. Acestea se dispersează sub forma unor particule de microgel în faza de sol constituită din produse solubile de masă moleculară mai mică (fig. 234). Cîtva timp aceste particule sînt stabilizate, izolate, incapabile să reacționeze între ele. După punctul de gelifiere teoretic, concentrația microunităților de gel crește pînă la atingerea unei valori critice la care particulele interferează. La acest punct are loc inversiunea fazelor, cînd gelul devine o fază continuă, iar viscozitatea crește în dauna mobilității sistemului [2583].

Separarea fazei de microgel are consecințe asupra distribuției masei moleculare a polimerului final, deoarece sub formă dispersată, posibilitățile de participare la reacții de interschimb sînt limitate. Drept urmare apar diferențe nete între distribuția cea mai probabilă calculată teoretic și cea determinată experimental.

D. H. Solomon și colaboratorii apreciază că apariția de microgeluri are loc destul de repede, dacă se are în vedere reacția preferențială manifestată de unele molecule, în anumite zone ale sistemului [1825, 1843]. După formarea microgelului o parte din grupele reactive devin inaccesibile sau practic inactive ceea ce probează că principiul echireactivității grupărilor funcționale este inaplicabil într-un astfel de sistem.

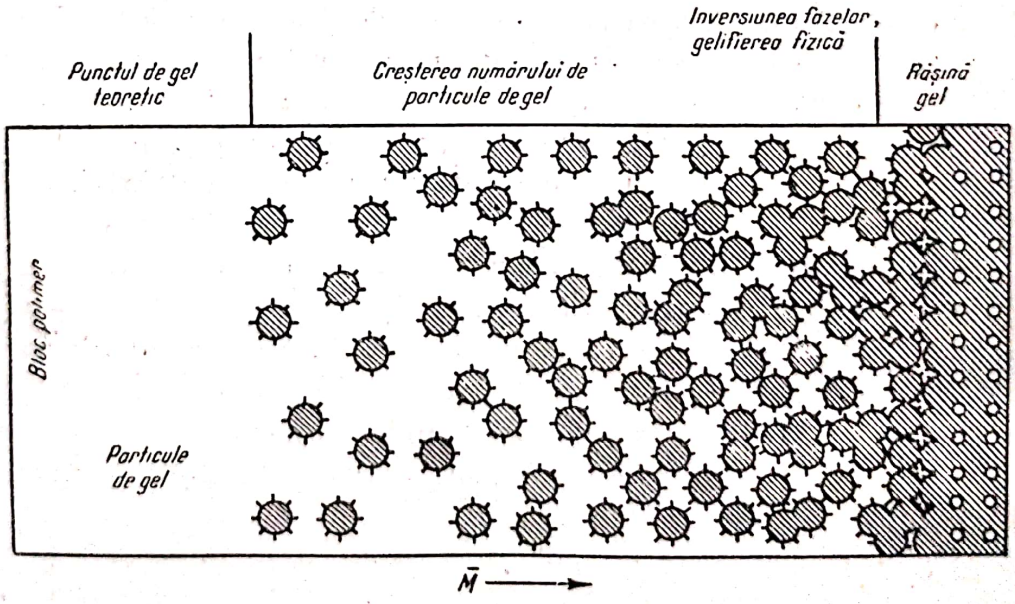


Fig. 234. Modelul procesului de gelifiere [2583].

Pentru aprecierea conversiei la care apare gelifierea G. Christensen [2585] propune relaţia (3—417), căreia ulterior i-au fost aduse o serie de îmbunătăţiri [2583]:

$$\alpha_{cr} = \left[\frac{\varepsilon}{2(1-\lambda)}\right]^{1/2}, \qquad (3-417)$$

unde:

$$\varepsilon = \frac{\text{echiv. grupe hidroxil}}{\text{echivalenţi acid}}; \qquad (3-418)$$

$$\lambda = \frac{\text{echivalenţi gr. carboxil din acidul monobazic}}{\text{total echivalenţi grupe carboxil din sistem}}.$$

Studiile din domeniul sintezei răşinilor alchidice au arătat că: reacţia de poliesterificare urmează legile cinetice generale ale policondensării liniare. Astfel, V. V. Korşak şi colaboratorii stabilesc că poliesterii *levo*-glucozanului cu acizii adipic, sebacic, azelaic ori cu anhidridele acizilor ftalic sau maleic se formează după un mecanism bimolecular [2586]. Constantele vitezelor de poliesterificare ale *levo*-glucozanului cu acizii azelaic şi sebacic sînt 0,096 (echiv./mol. oră), respectiv 0,073 (echiv./mol. oră) Similar, M. Jonason semnalează un proces de ordinul II în cazul interacţiunii acidului difenic cu pentaeritrita [2587].

În literatură se remarcă investigaţii în direcţia stabilirii condiţiilor optime de temperatură [2588], cataliză [2581] sau a naturii solvenţilor proprii sintezei răşinilor alchidice. Cu toate că valorile termice ridicate sînt favorabile desfăşurării reacţiei de poliesterificare, temperatura se cere bine controlată spre a se evita degradările sau modificările de culoare [2581]. Utilizarea catalizatorilor este de importanţă majoră întrucît, reduc sensibil durata sintezei şi activează simultan grupările funcţionale mai puţin reactive. Gama combinaţiilor folosite în cataliza răşinilor alchidice este extrem de variată: oxizi metalici (de Ba, Ca, Zn), hidroxizi, naftenaţi etc [2581].

În ultimul timp atenţia cercetărilor în domeniul sintezei răşinilor alchidice priveşte următoarele direcţii [2125, 2581, 2589—2594]:

— înlocuirea glicerinei sau a pentaeritritei cu alţi polioli (de exemplu trimetilolpropan);

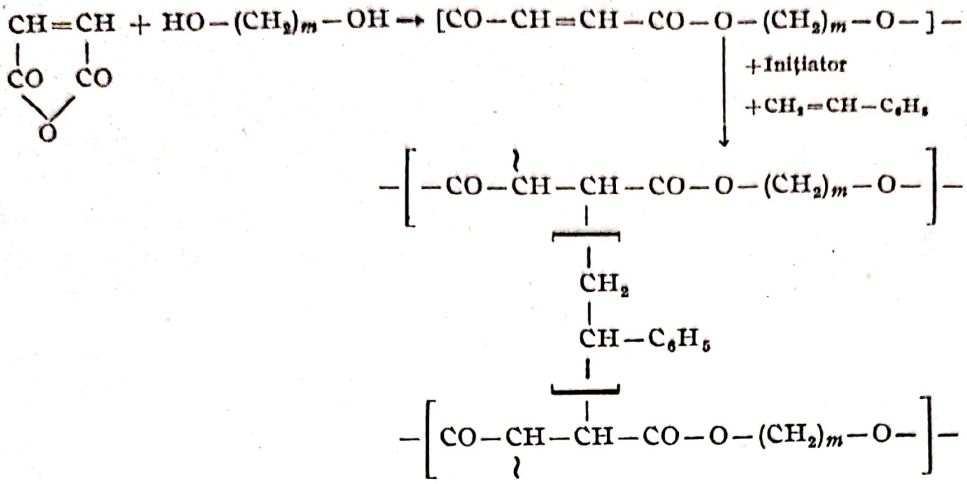
— substituirea parţială a acidului (anhidridei) ftalic cu alţi diacizi;

— folosirea de uleiuri, acizi graşi sau esteri ai acestora pentru modificarea răşinilor alchidice.

Interesante sînt sintezele de poliesteri tridimensionali în care deliberat se prepară pentru început un produs liniar de tip esteric cu structură nesaturată pe bază de dioli şi acizi (anidride) maleic sau fumaric [2124 — 2132],

Scanned with OKEN Scanner

iar reticularea se realizează prin copolimerizare cu un monomer vinilic (stiren) [2595—2597]:



Reţeaua tridimensională a unui astfel de produs cuprinde cicluri alcătuite din patru segmente; două sînt componente ale lanţului poliesteric iar două reprezintă catene de polistiren (fig. 235). Este evident, că însuşirile răşinii vor depinde de frecvenţa reticulărilor pe catena polimeră precum şi de numărul de unităţi vinil monomere situate între două puncte de reticulare.

Comparativ, reactivitatea legăturilor duble de tip fumaric este mai mare decît cea a legăturilor maleice. În consecinţă, numărul de reticulări va depinde de frecvenţa unităţilor fumarice pe lanţul poliesteric.

I. Vancsó-Szmercsányi şi colaboratorii [2129] precum şi alţi autori [2125, 2133] au scos în evidenţă faptul, că în timpul sintezei poliesterilor nesaturaţi pe bază de acid (anidridă) maleică au loc procese de izomerizare la forma fumarică, mult mai reactivă. Capacitatea de transformare *cis-trans* depinde de condiţiile de esterificare, respectiv temperatură, durată, aciditatea sistemului, de structura glicolului sau chiar de masa moleculară a polimerului final (tabela 273) [2129].

La rîndul lor, numărul de unităţi monomer-vinilice cuprinse între două lanţuri esterice depinde de reactivitatea monomerilor şi a legăturilor duble

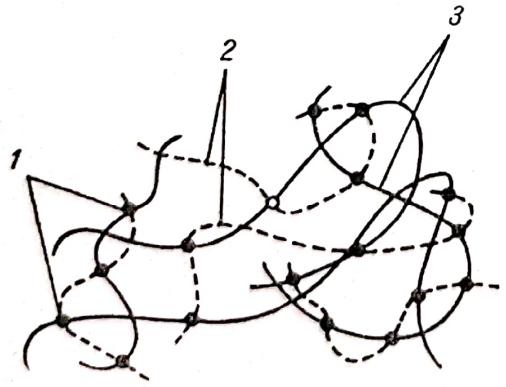


Fig. 235. Reprezentarea spaţială a unui poliester nesaturat reticulat [1780]:
1 — unităţi fumarice reacţionate; *2* — catene de polistiren; *3* — catene de poliester.

Tabela 273

Compoziţia izomeră a poliesterilor preparaţi din anhidridă maleică şi diferiţi glicoli [2129]

Glicolul	Compoziţia poliesterului, %		$\overline{P}_n$
	Fumarat	Maleat	
Etilenglicol.	55,5	44,5	9,2
1,2-Propilenglicol.	89,0	11,0	8,2
1,3-Butilenglicol.	57,0	43,0	11,8
Dietilenglicol	31,3	68,7	11,3

Scanned with OKEN Scanner

din prepolimer [1780]. Este posibilă o alternare regulată ($r_1 < 1$, $r_2 < 1$) între poliester și monomerul vinilic ceea ce se traduce într-o structură rigidă, sau se pot realiza rășini flexibile, „afînate", dacă derivatul vinilic manifestă o pronunțată tendință de homopolimerizare ($r_1 > 1, r_2 < 1$) în dauna fixării la gruparea fumarică.

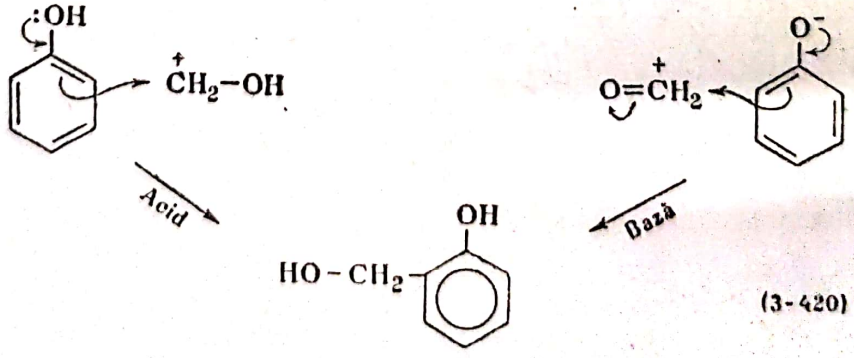
În practică, gradul de reticulare este controlat prin conținutul de monomer vinilic implicat în proces, în timp ce lungimea segmentelor de tip esteric se reglează fie introducînd un glicol cu lanț hidrocarbonat mai mare, fie prin includerea în sistemul de reacție a unui acid bibazic saturat alături de cel nesaturat [2595].

3.10.3.2. Rășini fenol-formaldehidice

Rășinile fenol-formaldehidice se obțin din policondensarea fenolului și a derivaților cu aldehida formică sau omologii acesteia. Începuturile sintezei acestor polimeri se plasează în jurul anului 1872, cînd A. Bayer [2598] comunică formarea unei mase rășinoase la condensarea aldehidei acetice cu fenolul în prezența unui catalizator acid. De la această dată investigațiile sînt considerabil extinse punîndu-se accentul îndeosebi pe aspectul aplicativ al domeniului și acumulîndu-se totodată un bogat material teoretic și experimental. În ciuda informațiilor dobîndite, chimia polimerilor fenol-formaldehidici rămîne în continuare un capitol foarte complex, din policondensare, dînd loc și astăzi la dispute îndeosebi în ceea ce privește aspectele cinetice și mecanismul [2599].

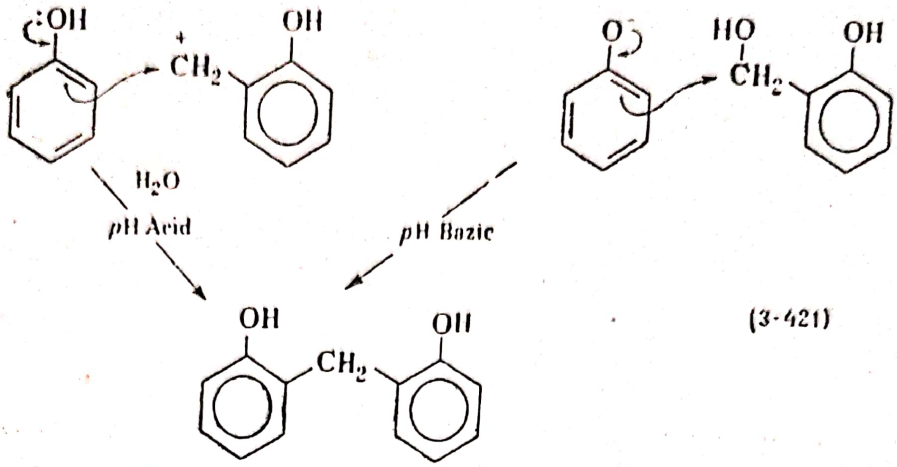
Policondensarea fenolului cu aldehida formică parcurge, de regulă, mai multe etape prin care se realizează trei tipuri de polimeri (novolacuri, rezoli, rezite) dat fiind că într-un astfel de proces fenolul se comportă ca un monomer trifuncțional. În practică însă, reacția este oprită după obținerea unor intermediari meta-stabili, solubili și fuzibili care, ulterior, sînt trecuți ușor la produse tridimensionale prin simplă încălzire sau adăugare de noi reactivi [1780].

Interacțiunea celor doi reactanți poate fi catalizată bazic sau acid, constituind, dacă ne referim la fenol, un proces de substituție aromatică electrofilă. Reacțiile din primele faze conduc la alcooli fenolici (metilolfenoli) [2600]; în continuare sînt posibile fie introducerea de noi grupe



(3-420)

metilolice, fie condensarea alcoolilor fenolici pentru a forma punți metilenice :



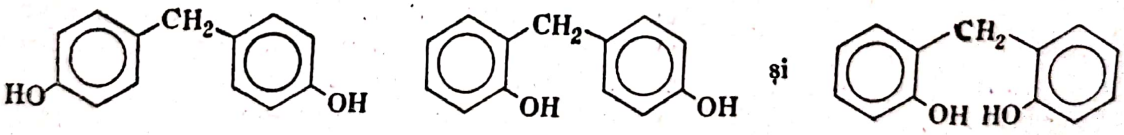
(3-421)

În fazele următoare se obțin structuri macromoleculare ramificate sau reticulate.

Cele două tipuri de reacții sînt guvernate de mecanisme proprii. Diferențierea provine atît din valoarea pH-ului catalizatorului cît și din raportul molar între cei doi reactanți. De aceea, se impune tratarea separată a sintezei rășinilor fenol-formaldehidice în condiții de cataliză bazică sau acidă.

3.10.3.2.1. Policondensarea fenolului cu aldehida formică în mediu acid (Novolacuri)

Produsele de policondensare ale fenolului cu aldehida formică în prezența catalizatorilor acizi și la un raport molar aldehidă/fenol subunitar au fost denumite novolacuri [3]. Polimeri similari se pot obține și cu catalizatori bazici, însă în acest caz procesul este mult mai complex, apar condiții favorabile formării gelurilor sau ramificațiilor. În practică, sinteza novolacurilor se realizează în medii apoase la pH < 5 și rapoarte aldehidă/fenol $\leqslant 0{,}8$. Pentru exces mare de fenol policondensatele vor fi alcătuite din izomeri cu cîteva unități fenolice (I), în timp ce la cantități comparabile



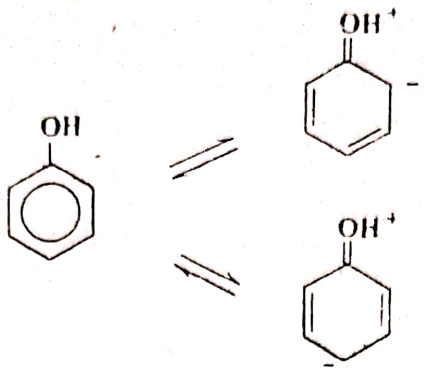
I

de aldehidă și fenol se pot realiza lanțuri cu 10—15 resturi fenolice. Evident, că în primul caz reacția de creștere a lanțurilor macromoleculare se oprește după consumarea aldehidei, motiv pentru care obținerea polimerilor reticulați, pornind de la novolacuri, reclamă o nouă fază a procesului.

Mecanismul policondensării fenolului cu aldehida formică la pH acid este, precum am menționat, electrofil [1780, 2599]. În mediu acid apos, datorită concentrației ridicate în ioni de hidrogen, aldehida poate exista în următoarele forme ionizate [2601] :

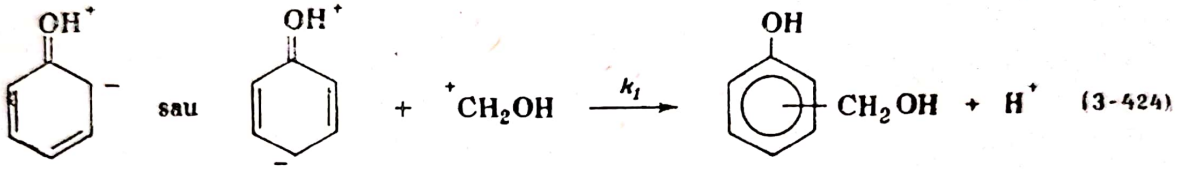
$$HO-CH_2-OH + H^+ \rightleftharpoons HO-CH_2-OH_2 \rightleftharpoons {}^+CH_2-OH + H_2O \quad (p\text{H} < 2{,}6) \qquad (3-422)$$

în timp ce fenolul adoptă structurile (3—423) cînd are loc o creştere a



(3-423)

densităţii electronice în poziţiile *orto* şi *para* ceea ce favorizează atacul electrofil al ionului $\overset{+}{C}H_2OH$ [2581].



(3-424)

Efectul inductiv din *para* este apreciat ca mai puternic datorită formării structurii stabile chinon-metidice [2602]. Din acest motiv se crede că atacul în poziţia *para*-decurge cu viteză mult mai mare.

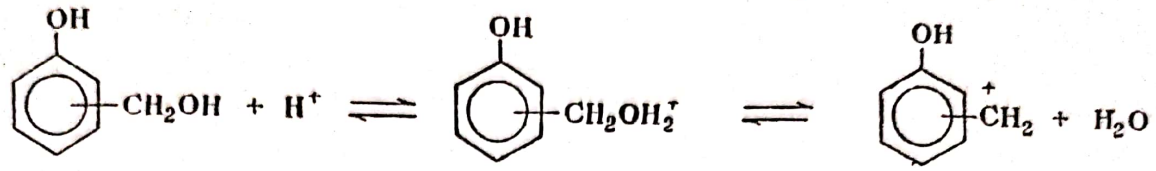
L. M. Yeddanapalli şi A. K. Kuriakose [2603] lucrînd în condiţii de exces de fenol, ceea ce favorizează o cinetică de ordinul I, stabilesc experimental valori diferite pentru constantele de viteză ale reacţiilor în *orto*- şi *para*- ($k_0 = 1{,}5 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ şi $k_p = 1{,}8 \times 10^{-5}\ s^{-1}$). Corespunzător, energiile de activare sînt de $E_0 = 22{,}35$ kcal/mol pentru formarea *o*-metilolfenolului şi $E_p = 19{,}08$ kcal/mol în cazul *p*-metilolfenolului, argument în plus în favoarea reactivităţii sporite a poziţiei *para*-.

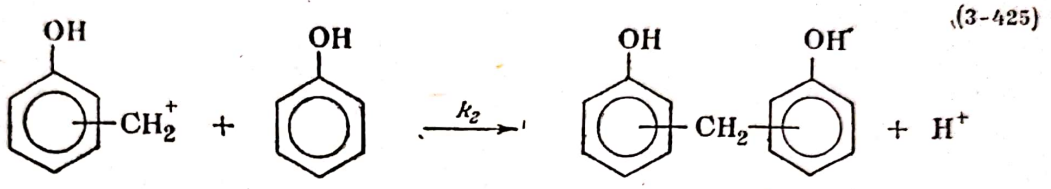
Trebuie precizat că, prezenţa a doi centri de reacţie în *orto*- influenţează datele cinetice, în sistem putîndu-se decela o cantitate de circa 1,7 ori, mai mare de *o*-metilolfenol comparativ cu *p*-metilolfenolul.

Interacţiunea fenolului cu aldehida formică după reacţia (3—424) poate conduce la mono-, di- şi trimetilolfenoli. Dar atît în mediu acid cît şi bazic primul act se rezumă la formarea monometilolfenolului. Spre deosebire de cataliza bazică, la *p*H acid primul substituent dezactivează simţitor ceilalţi centri activi ai fenolului încît acţiunile ulterioare ale formaldehidei sînt neînsemnate [2602]. Formal, în asemenea condiţii, fenolul se comportă ca monofuncţional în raport cu aldehida [2604]. În continuare sensul procesului va fi determinat de raportul în care se află vitezele de interacţiune a fenolului cu aldehida (k_1) şi dintre alcoolii fenolici şi fenol (k_2). Pentru $k_1 > k_2$, evident în sistem vor rezulta preferenţial derivaţi metilolici; dimpotrivă, pentru $k_1 < k_2$ procesul decurge în direcţia formării compuşilor dinucleari [2604].

Scanned with OKEN Scanner

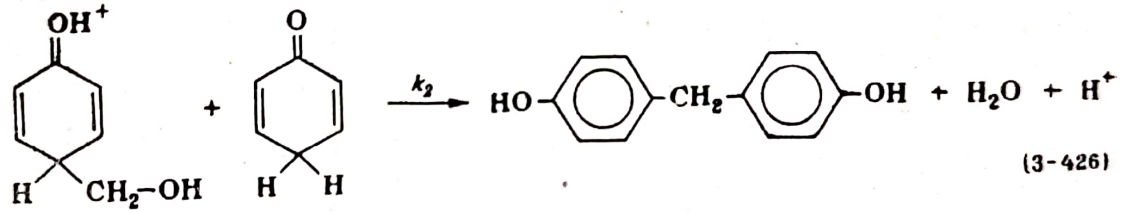
Faza doua în procesul de sinteză a novolacurilor comportă condensarea metilol-fenolilor cu fenolul (3—425) şi conduce la compuşi dinucleari. J. S. R o d i a şi J. H. F r e e m a n [2605] presupun formarea ca intermediari a ionilor benzil ce atacă una din poziţiile reactive ale fenolului după un mecanism ce nu diferă esenţial de cel al primei etape.





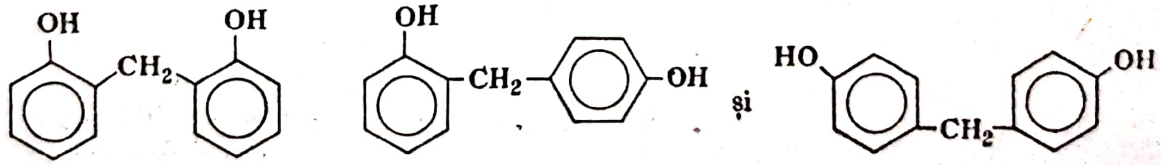
(3-425)

Trebuie admis că în acest sistem este posibilă apariţia ionului benzil deşi în literatură [2602] se indică drept intermediar o formă chinometidică ce se combină cu fenolul după reacţia:



(3-426)

În mediu puternic acid punţile metilenice predomină în poziţia *para*- posibil datorită protonării grupării hidroxil fenolice ceea ce produce o repulsie electrostatică la atacul în poziţia *orto*- [2602, 2605]. Teoretic însă, în această fază, admiţînd ca posibilă numai puntea metilenică, se pot obţine trei tipuri de izomeri dinucleari: *o*, *o'*; *o*,*p'*; *p*,*p'*;



(3-427)

Dintr-o sumară analiză se poate aprecia că raportul iniţial între *o*-metilolfenol şi *p*-metilolfenol va dicta compoziţia amestecului celor trei izomeri. S. R. F i n n şi J. W. J a m e s revendică un exces substanţial din primul component, cantitatea acestuia putîndu-se modifica pe parcursul procesului [2606].

Odată obţinuţi, alcoolii fenolici reacţionează foarte rapid cu fenolul, viteza procesului prevalînd asupra interacţiunii cu formaldehida [2603,

2604]. Dintre metilolfenoli, izomerul *para*- se dovedeşte mult mai reactiv, condensînd preferenţial cu substituentul în poziţia *para*- a fenolului. S-ar părea că izomerii *p,p'* şi *o,p'* vor exista aproximativ în aceeaşi cantitate [2603], deşi compoziţia amestecului s-a dovedit a fi influenţată de tipul catalizatorului şi modificările de *p*H [2607].

În tabela 274 se cuprind constantele de viteză şi energiile de activare la sinteza alcoolilor fenolici în condiţiile de cataliză acidă (0,1 *N* H_2SO_4) şi la un raport CH_2O/fenol = 0,1 [2603]. Datele experimentale scot în evidenţă probabilitatea mare de apariţie a izomerilor *o,p'* respectiv *p,p'*, energia lor de formare fiind sub cea necesară sintezei izomerului *o,o'*.

În plus, chiar dacă în reacţia (*6*) (v. tabela) energia de activare este mai mică, izomerul *o,p'* poate rezulta în urma a două tipuri de interacţiuni, astfel încît final cantităţile de *o,p'* şi *p,p'* vor fi aproximativ egale.

Tabela 274

Caracteristicile cinetice ale procesului de formare a metilolfenolilor (reacţie monomoleculară) [2599]

Tipul reacţiei		*E*, kcal/mol	$k \times 10^{-5}\ s^{-1}$, 80°
1. Fenol + aldehidă	→ *o*-MPh	22,35	1,5
2.	→ *p*-MPh	19,08	1,8
3. Fenol + o-MPh	→ Izomer *o, o'*-	22,88	5,9
4.	→ Izomer *o,p'*-	18,60	14,8
5. Fenol + *p*-MPh	→ Izomer *o,p'*-	18,88	35,6
6.	→ Izomer *p,p'*-	17,35	83,9

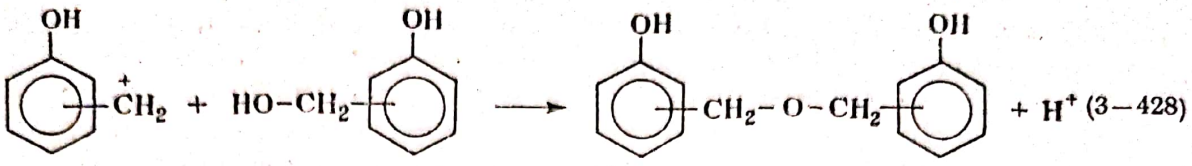
Se cunosc încercări de izolare şi dozare cantitativă a alcoolilor fenolici sau a produşilor dinucleari [2602, 2607], tehnica cea mai răspîndită fiind cromatografia pe hîrtie. Rezultatele experimentale dovedesc că formarea unităţilor *p,p'* este favorizată de creşterea acidităţii (*p*H = 0), în timp ce izomerul *o,p'* se obţine în cantitate maximă la *p*H = 0,75 scăzînd pentru valori mai mari sau sub această valoare a *p*H-ului. Randamentele cele mai mici au fost înregistrate la *p*H-ul 3 [2602].

M. I. Siling şi colaboratorii, prin studii *RMN* asupra policondensatelor fenol-formaldehidice, stabilesc pentru compoziţia amestecului de reacţie în unităţi *o,o'*, *o,p'* şi *p,p'* în condiţii de cataliză acidă, valorile 5—10, 60—70 şi 25—30% [2607]. La utilizarea catalizatorilor ce conţin metale (oxizi, săruri), condensările au loc preferenţial în *orto*- astfel încît cantităţile relative ale izomerilor se schimbă devenind 45—50,45—50 şi respectiv sub 5%. Datele oferite de M. I. Siling şi colaboratorii diferă întrucîtva de cele menţionate anterior, dar este de presupus că tehnica *RMN* a produs un plus de precizie.

Concomitent cu formarea punţilor metilenice trebuie acceptată ca posibilă şi apariţia unor legături metilen-eterice, rezultat al intercondensării derivaţi-

Scanned with OKEN Scanner

lor metilolici. Unirea unităţilor fenolice se poate produce atît în *orto-* cît şi în *para-*:



(3–428)

Din punct de vedere termodinamic realizarea punţilor metilenice prezintă o probabilitate mai mare de apariţie comparativ cu cele dimetileneterice [2608]. Reacţia prin care rezultă asemenea legături este practic ireversibilă (tabela 275), iar produsele probează o bună stabilitate hidrolitică [2609]. Din contra, procesul de formare a derivaţilor eterici reclamă o constantă de echilibru foarte mică, motiv pentru care dibenzileterii sînt instabili în medii apoase, sinteza lor făcîndu-se deobicei în absenţa apei sau în topitură de alcooli fenolici [2610, 2611].

Tabela 275

Caracteristicile termodinamice ale policondensării fenolului cu formaldehida [2608]

Nr. crt.	Reacţia	$\Delta H_e^{\circ *}$, kcal/mol	ΔG°,** kcal/mol	Constanta de echilibru	
				25°C	100°C
1	$C_6H_5OH + CH_2O \rightarrow HOC_6H_4CH_2OH$	−12,9	− 5,3	8×10^3	10^2
2	$HOC_6H_4CH_2OH + C_6H_5OH \rightarrow HOC_6H_4CH_2C_6H_4OH$	−16,6	−12,4	10^9	3×10^6
3	$2HOC_6H_4CH_2OH \rightarrow HOC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_4OH$	− 6,5	1,5	8×10^{-2}	9×10^{-6}
4	$HOC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_4OH \rightarrow CH_2O + HOC_6H_4CH_2C_6H_4OH$	2,8	− 8,6	2×10^6	5×10^6

* ΔH_e° — entalpia de reacţie standard.

** ΔG_e° — potenţialul izobar de reacţie standard.

În această ordine de idei K. Hultzsch [2612] revendică o stabilitate mult mai mare pentru 2,2′-dioxidibenzileteri faţă de izomerii 4,4′-substituiţi datorită legăturilor de hidrogen intramoleculare ce se formează în primele produse şi care determină scăderea corespunzătoare a potenţialului izobar.

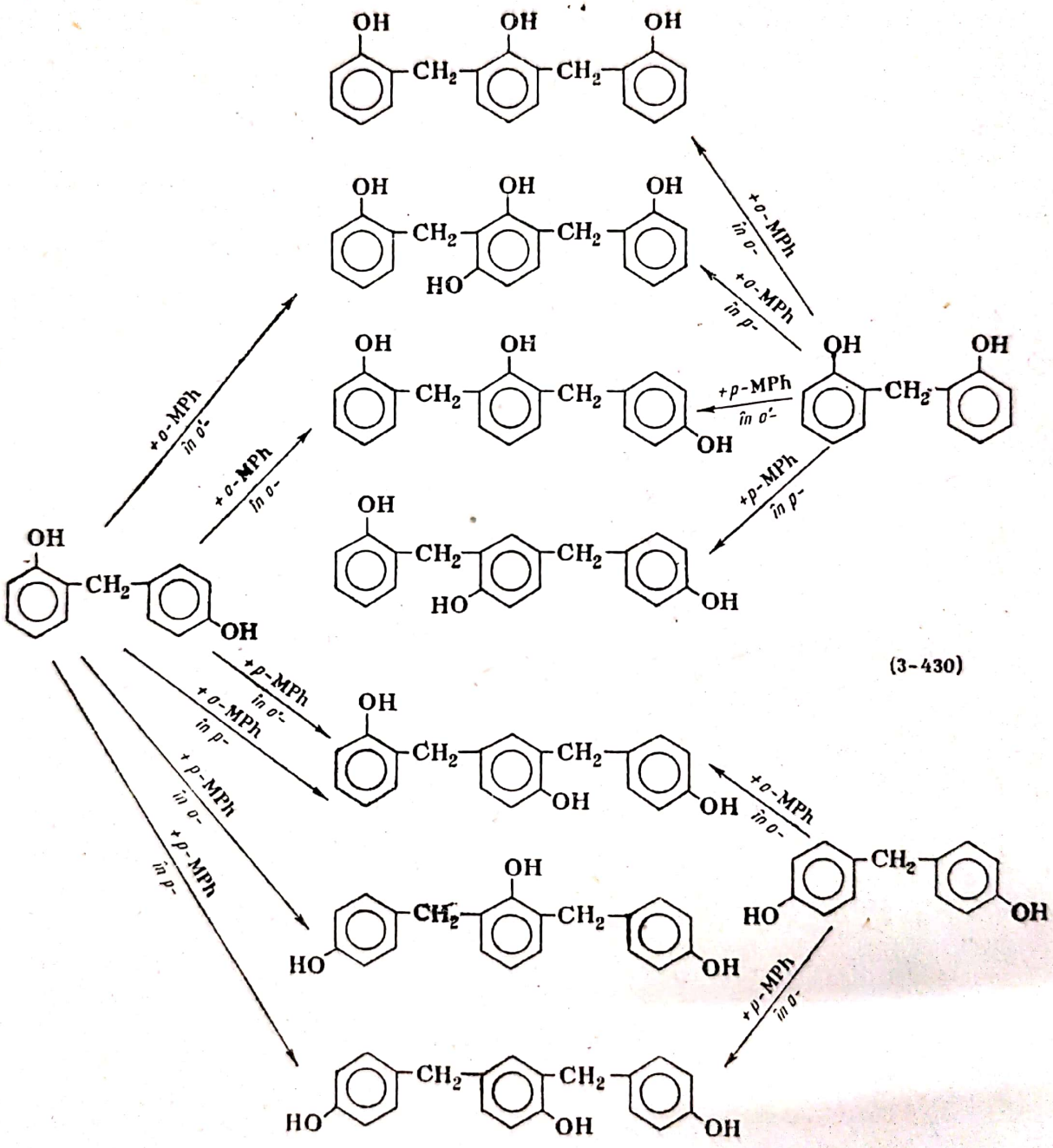
Prezintă interes şi reacţia de eliminare a aldehidei formice din dioxidibenzileteri cu generarea punţilor metilenice. Din punct de vedere termodinamic procesul este practic ireversibil (tabela 275); ($K = 5\times10^6$)

(3-429)

Posibilitatea desfăşurării unor, astfel de reacţii a fost verificată şi experimental [2613].

Sinteza răşinilor de tip novolac continuă cu reacţii de condensare între metilolfenoli şi dioxidifenilmetani conducînd la compuşi polinucleari. Un prim grup de izomeri sînt produse trinucleare şi sînt prezentaţi în schema (3—430) odată cu reacţiile prin care se obţin [2599].

În mediu acid formarea punţilor metilenice decurge cu viteză mult mai mare decît în sinteza derivaţilor metilolici. Din acest motiv este de



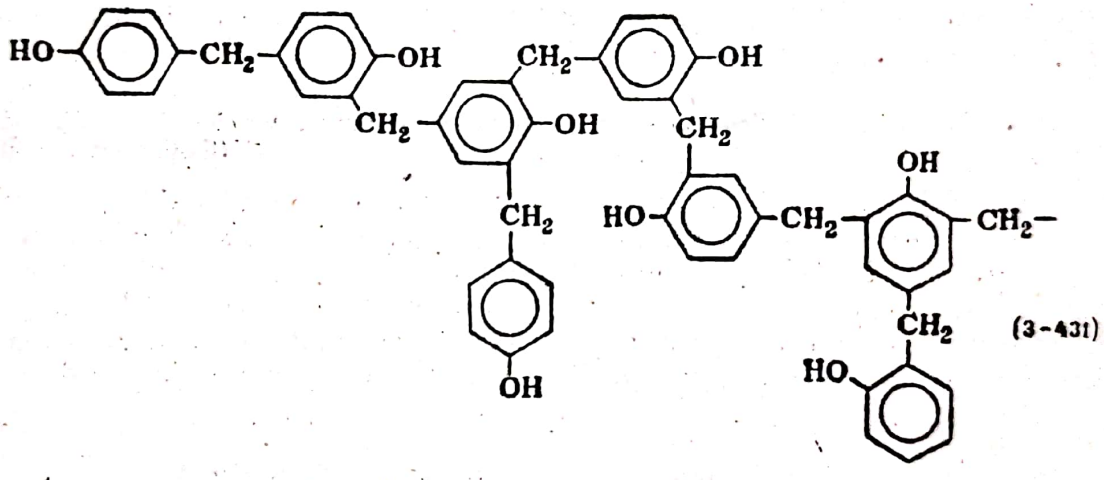
(3-430)

MPh – *Metilolfenol ; indicaţiile de sub săgeţi specifică poziţia de reacţie*

așteptat, ca produsele corespunzătoare acestor faze să fie de masă moleculară mai ridicată decît cele obținute în mediu bazic iar structura lor se consideră în genere liniară [2604]. Forme ramificate sînt posibile la un raport CH_2O/fenol apropiat de unitate cînd poate participa la reacție și cea de a treia poziție reactivă a unităților fenolice.

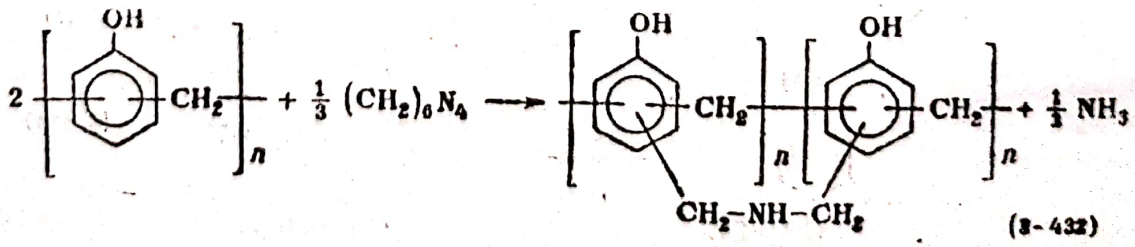
Creșterea catenei macromoleculare în rășinile de tip novolac are loc fie prin condensarea succesivă a metilolfenolilor cu lanțurile deja formate, fie prin reacția formaldehidei cu derivați polinucleari și recombinarea ulterioară a acestora [2599]. Astfel H. H o y t și a l ț i i arată că la rășinile industriale obținute în prezență de acizi nevolatili, după îndepărtarea excesului de fenol, reacția de condensare continuă determinînd creșterea viscozității sistemului cu prezența uneori a fenomenului de gelifiere [2613]. MPh — metilolfenol; indicațiile de sub săgeți specifică poziția de reacție.

Din cele de mai sus rezultă că novolacurile reprezintă un amestec complex de structuri liniare și ramificate în care unitățile fenolice sînt legate prin punți metilenice (schema 3 — 431). Proporția celor două specii macromoleculare și gradul de polimerizare sînt funcție de raportul dintre aldehidă și fenol [1780].



(3-431)

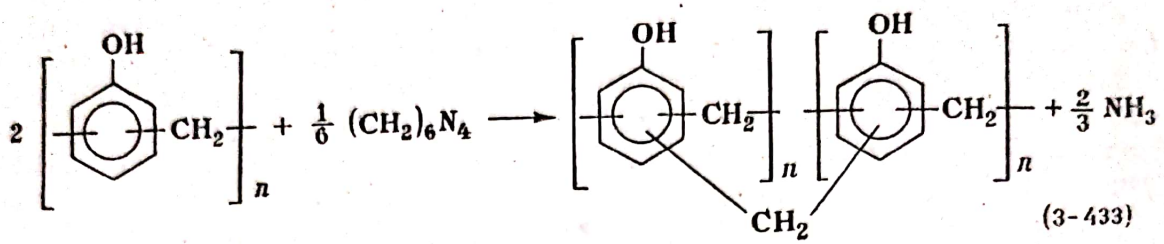
Trecerea novolacurilor la rășini insolubile și infuzibile necesită agenți de reticulare dintre care cel mai utilizat este hexametilentetraamina. În prezența acesteia sînt posibile două tipuri de procese. Pentru exces de hexametilentetraamină față de novolac, produsele de reacție vor conține pînă la 10% azot ceea ce presupune formarea de punți aminice de tipul benzilaminelor secundare și terțiare [1780]. Interacțiunea celor două componente se poate schematiza astfel:



(3-432)

Încălzirea acestor amine în prezența fenolului liber determină scăderea procentului de azot, probat prin eliberare de amoniac. Nu se constată în timp punerea în libertate a aldehidei formice [2602].

Cea de a doua situație, cînd se lucrează cu un exces de novolac, se manifestă prin formarea de noi punți metilenice între unitățile fenolice. Constanta de echilibru pentru o astfel de reacție are valoarea $K_{100}^{\circ} = 2 \times 10^{7}$ și probează caracterul ireversibil al interacțiunii:



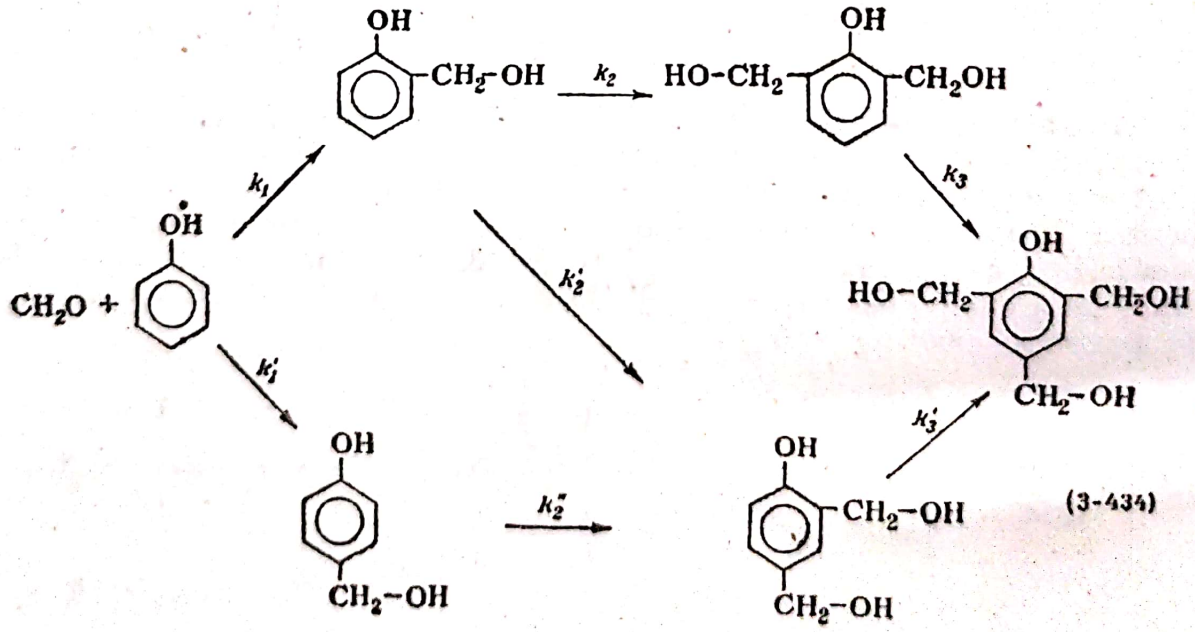
(3-433)

Literatura [2602] menționează și alți agenți de întărire. Cu acest scop se pot utiliza paraformaldehide, un exces de aldehidă formică, sau chiar rezoli cu grupe metilolice libere.

A. Heslinga și A. Schars [2614] comunică posibilitatea folosirii 1,3-dioxanului, 4-fenil-1,3-dioxolanului și 4-metil-1,3-dioxolanului în scopul reticulării novolacurilor; aceștia, pe lîngă acțiunea de întărire joacă și rol de solvenți ai rășinilor.

3.10.3.2.2. Policondensarea fenolului cu aldehida formică în mediu bazic (Obținerea rezolilor)

Similar proceselor catalizate acid, prima fază a condensării fenolului cu aldehida formică în mediu bazic (pH > 8) și la un exces de aldehidă (CH_2O/fenol = 1,5—3), presupune formarea derivaților metilolici mono-, di- și tri- substituiți. Simultan sînt posibile șapte direcții de desfășurare a interacțiunii celor doi reactanți, fiecare caracterizată de o anumită constantă de viteză dictată de reactivitatea centrilor activi angajați în proces:



(3-434)

A. A. Zavitsas şi colaboratorii [2615], iar mai tîrziu A. G. Riabuhin [2604] atrag atenţia asupra faptului că în condiţiile de cataliză bazică, apariţia compuşilor polinucleari are loc numai la un anumit grad de conversie. Viteza de formare a dimerilor, trimerilor etc. este mult mai mică decît cea corespunzătoare metilolfenolilor [2604]. Din acest motiv, faza iniţială în sinteza răşinilor fenol-formaldehidice este caracterizată de prezenţa în sistem a produselor micromoleculare de tipul alcoolilor fenolici polibazici, solubili în apă, care alcătuiesc faza rezolică. Modificînd raportul reactanţilor, amestecul se poate îmbogăţi prin apariţia într-o mică proporţie a compuşilor di- sau polinucleari ce conţin grupări laterale reactive metilolice şi care imprimă rezolilor un caracter metastabil. În timp, chiar la temperatura camerei, sau prin încălzire ei pot trece în produse tridimensionale insolubile şi infuzibile.

Pentru pH > 8 condensarea fenolilor cu aldehida formică se produce cu viteză destul de mică ceea ce permite reglarea masei moleculare, respectiv distribuţia metilolfenolilor. În condiţii bazice, produşii de condensare se comportă stabil ceea ce face posibilă izolarea şi identificarea acestora prin cromatografie pe hîrtie [2616—2618], cromatografie gaz-lichid [2619] sau rezonanţă magnetică nucleară [2620, 2621]. Se înţelege de ce informaţiile cinetice asupra formării metilolfenolilor sînt mult mai complete şi mai exacte decît cele oferite de literatură pentru policondensarea în mediu acid.

J. H. Freeman şi C. W. Lewis [2622] se numără printre primii care efectuează un studiu cinetic al reacţiilor de formare a metilolfenolilor; drept tehnică folosesc cromatografia pe hîrtie. Rezultatele experimentale (constantele de viteză ale celor şapte reacţii din prima fază de condensare) atestă deosebirile ce există între centrii activi ai fenolului a căror reactivitate este substanţial îmbunătăţită prin introducerea unei grupe metilolice. Această ultimă concluzie a fost contestată ulterior de către L. M. Yeddanapalli şi colaboratorii săi [2618].

Studii ulterioare [2615, 2623] au arătat că gruparea p-metilolică reduce reactivitatea generală a moleculei, în schimb metilolarea fenolului în poziţia *orto* are efect contrar (v. tabela 276). De exemplu, formarea o,p-dimetilolfenolului din o-metilolfenol decurge cu o viteză de 1,21 ori mai mare decît în cazul obţinerii aceluiaşi produs din p-metilolfenol.

De dată mai recentă sînt investigaţiile cinetice efectuate de către A. Riabuhin [2604] care confirmă ordinul II pentru reacţia de condensare şi probează că, în condiţii de cataliză bazică, constantele vitezelor de formare a mono-, di- şi trimetilolfenolilor se află în raportul 1 : 0,75 : 0,25. Asupra valorilor relative a acestor constante o influenţă mare are concentraţia reactanţilor.

Informaţii cinetice de detaliu oferă A. A. Zavitsas şi colaboratorii [2615]; ei alcătuiesc un model cinetic pentru reacţiile din prima fază de policondensare (schema 3—434) capabil să dea compoziţia în timp pentru orice sistem de reacţie în funcţie de concentraţia iniţială a fenolului, aldehidei formice, catalizatorului şi apei. Modelul implică un aparataj matematic ceva mai complicat iar pentru rezolvarea ecuaţiilor se apelează la calculator. Faptul că autorii se referă la condiţii apropiate celor industriale, face ca rezultatele teoretice să fie de un real interes practic.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţiile cinetice utilizate în calcule sînt de forma:

$$-\frac{d[\text{Fenol}]}{dt} = k_1[Ph^-][F] + k_2[Ph^-][F], \qquad (3-435)$$

unde prin constantele de viteză k_1 şi k_2 se notează consumul fenolului şi formaldehidei cu formarea *o*-metilofenolului, respectiv *p*-metilolfenolului. În relaţie, $[Ph^-]$ reprezintă concentraţia ionului fenolic stabilită prin intermediul constantelor de ionizare acidă a speciilor reactante din sistem (mono-, di- şi trimetilolfenoli); [F] — concentraţia formaldehidei.

Deoarece aldehida participă în reacţie numai ca monomer, concentraţia sa va fi redusă de o serie de echilibre ce implică apariţia semi-formalilor atît cu metilenglicolul cît şi cu alcoolii fenolici. Spre a reflecta concentraţia efectivă de CH_2O disponibilă pentru reacţia cu fenolul, A. A. Zavitsas [2615] introduce o funcţie γ dependentă de [F], concentraţia apei disponibile din toate sursele, cantitatea de grupe metilolice şi de constantele echilibrelor formaldehidei şi semi-formalului exprimînd aldehida disponibilă sub formă de hidrat monomeric.

În baza acestor consideraţiuni ecuaţia globală a procesului devine:

$$v = k[Ph^-][F], \qquad (3-436)$$

în care: k este constantă de viteză.

Rezolvarea ecuaţiilor pentru un set de şapte reacţii cuprinse în schema (3—434) conduce la stabilirea valorilor constantelor de viteză şi a energiilor de activare (tabela 276).

Tabela 276

Parametrii cinetici în reacţiile de obţinere a alcoolilor fenolici (catalizator NaOH, pH = 8,3, CH_2O/fenol = 2; t = 57°C) [2615,2602]

Constanta	Reacţia	$k \times 10^4$ l/mol · s	Energia de activare, kcal/mol
k_1	Fenol → *o*-Metilolfenol	14,63	21,1
k_1'	Fenol → *p*-Metilol-fenol	7,80	20,6
k_2	*o*-Metilolfenol → *o,o'*-Dimetilolfenol.	13,51	20,4
k_2'	*o*-Metilolfenol → *o,p*-Dimetilolfenol.	10,22	19,0
k_3	*o,o'*-Dimetilolfenol → Trimetilolfenol.	13,45	21,0
k_3'	*o,p*-Dimetilolfenol → Trimetilolfenol.	21,34	19,3
k_3''	*p*-Metilolfenol → *o,p*-Dimetilolfenol.	8,43	19,2

A. A. Zavitsas şi colaboratorii [2615] punctează o serie de caracteristici ale reacţiilor de condensare importante pentru coroborarea datelor provenite din diverse surse:

— reacţiile de condensare urmează o lege de ordinul II;

— speciile active din sistem sînt: ionul fenolat şi formaldehida monohidrat;

Scanned with OKEN Scanner

— echilibrele formaldehidei în mediu apos determină vitezele de reacţie, deoarece concentraţia speciilor active depinde de aceste echilibre;

— în mediu alcalin formaldehida reacţionează cu alcoolii fenolici dînd semi-formali stabilindu-se echilibre care influenţează concentraţia metilenglicolului, îndeosebi către finalul procesului;

— viteza de reacţie este mai mare în medii cu constantă dielectrică ridicată;

— pentru constante de ionizare acidă ridicate (pK redus) în cazul metilolfenolilor, corespund viteze de reacţie mari.

Recent, A. Sebenik şi colaboratorii [2624] determină parametrii cinetici ai reacţiei formaldehidei cu fenolul în mediu bazic, prin calorimetrie diferenţială. Rezultatele sînt concordante cu valorile din literatură [2615, 2625] şi probează o scădere a energiilor de activare pentru reacţiile de formare a *o*-metilolfenolului şi de condensare a acestuia, odată cu creşterea cantităţii de hidroxid. (tabela 277).

Tabela 277

Energiile de activare pentru formarea *o*-metilolfenolului (adiţie) şi a reacţiei de condensare a acestuia determinate direct (termografic) şi indirect (din constante de viteză) [2624]

Conc. NaOH, % grav.	E_a, kcal/mol			
	Adiţie		Condensare	
	Direct	Indirect	Direct	Indirect
0,25	23,7	22,9	17,6	18,0
0,50	20,6	20,3	16,6	17,0
0,75	19,7	20,0	16,3	16,2
1,00	19,3	19,1	—	—

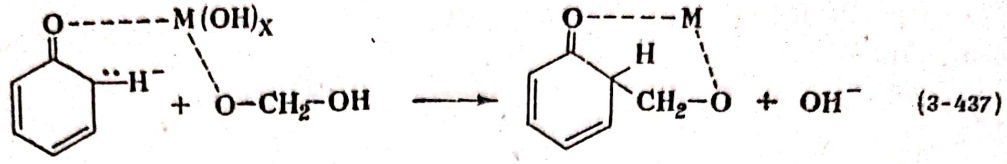
În aceeaşi lucrare [2624], prin tehnica cromatografiei în strat subţire şi spectroscopie IR, autorii identifică *o*-metilolfenolul ca principal produs al stadiilor iniţiale de condensare dintre fenol şi formaldehidă. Rezultate similare comunică şi alţii cercetători [2615, 2622, 2626], care remarcă valoarea supraunitară a raportului substituţiei *orto/para*. L. Yeddanapalli şi V. V. Gopalakrishna [2625] revendică pentru acest raport valoarea 0,94, însă trebuie ţinut seama că ei lucrează în condiţii speciale.

Adiţiile în *orto-* şi *para-* sînt puternic influenţate de pH şi de natura cationului din catalizator. Raportul *orto/para* scade pe măsura creşterii pH-ului, constantele vitezelor celor două tipuri de reacţii putîndu-se inversa în condiţii de alcalinitate ridicată.

A. A. Zavitsas [2615] crede că, în sisteme concentrate, ionul metalic influenţează mecanismul de formare a *o-* şi *p*-metilolfenolilor. Catalizatorii ce conţin ionii Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} favorizează reacţia în *orto-* determinînd

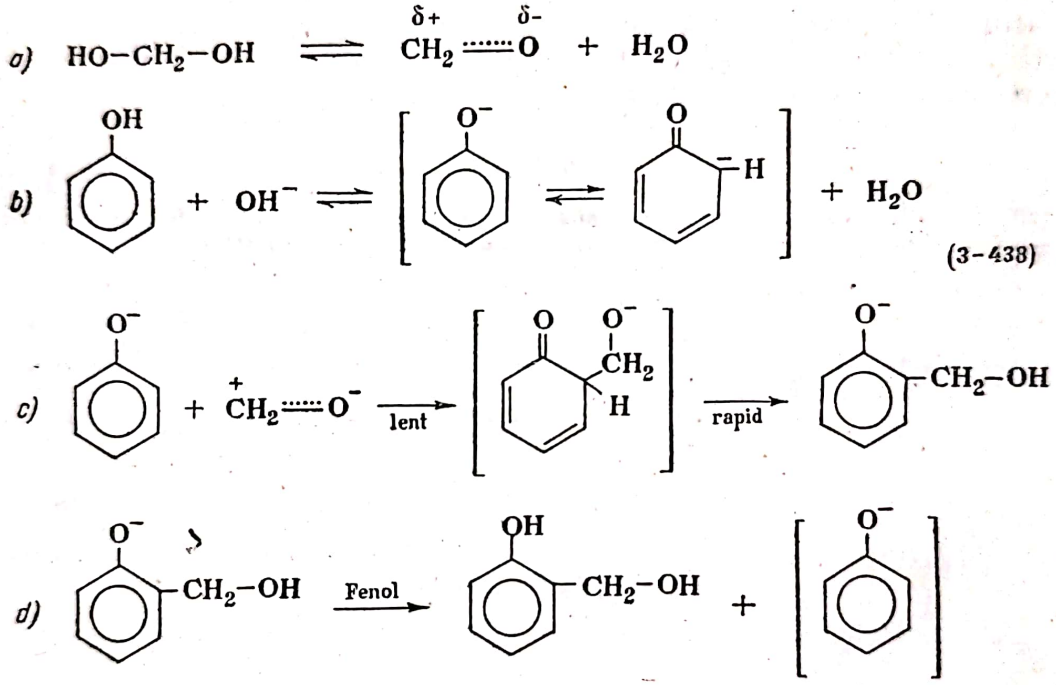
Scanned with OKEN Scanner

un raport de substituţie *orto/para* supraunitar probabil datorită structurilor *o*-chelatice apărute, în starea de tranziţie [2626]:



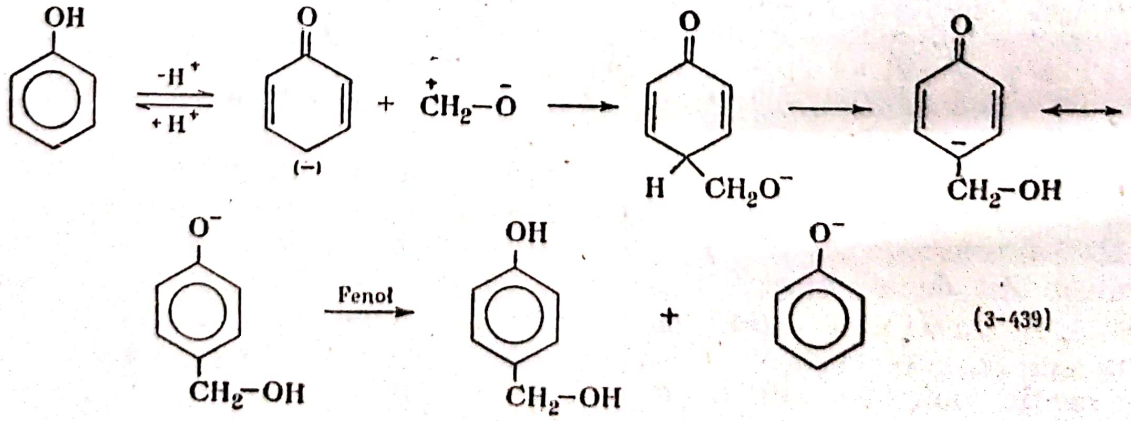
(3-437)

Mecanismul policondensării fenolului cu aldehida formică în mediu bazic presupune o serie de echilibre prin care se pot pune în evidenţă speciile ionice active în proces. După H. G. Peer [2626] reacţia de formare a metilolfenolilor cuprinde următoarele trepte:



(3-438)

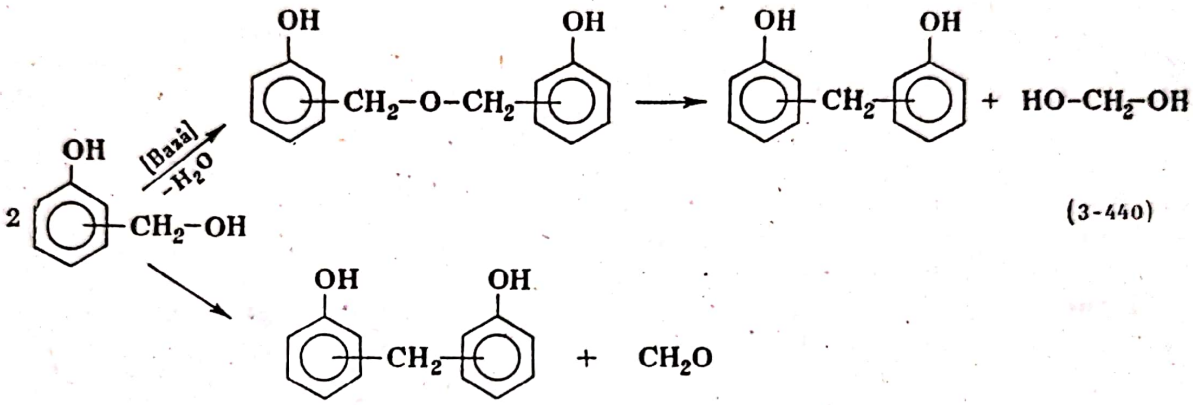
L. M. Yeddanapalli şi V. V. Gopalakrishna consideră că substituţia în *para*- depinde de apariţia unui complex activat cu participarea formei chinoidice [2625]:



(3-439)

A. A. Zavitsas [2615] găsește că reacția în *orto*- este favorizată de medii cu constantă dielectrică mică (concentrația ridicată în reactanți) în care complexul chinoidic format la această poziție este mult mai stabil.

Creșterea dimensiunilor moleculare ale rășinilor rezolice are loc îndeosebi prin homopolicondensarea metilolfenolilor, reacție unanim considerată ca fiind cea mai importantă în faza a doua a procesului [2611, 2615, 2620, 2622, 2624, 2625]. Formarea punților metilenice decurge fie prin intermediul unei legături eterice [2622] cu eliminarea ulterioară de metilenglicol, fie direct prin interacțiunea a doi metilolfenoli, cînd se eliberează aldehidă formică [2610, 2611]:



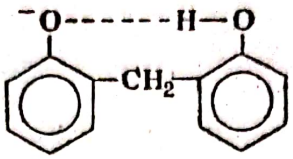
(3-440)

Punerea în evidență a punților eterice în această fază este puțin probabilă. J. C. Woodbrey și colaboratorii [2620], W. Brockmann și alții [2627] utilizînd metoda *RMN* pentru studiul rășinilor de tip rezolic arată, că numai produsele sintetizate în medii apropiate de $p\mathrm{H} = 7$ conțin mici cantități de legături dimetileneterice. Acest lucru nu va surprinde, dacă se are în vedere faptul că mediul neutru favorizează substituția în *orto*- [2607], iar produșii *orto*-metilolați interacționînd realizează punți *o,o'*-dimetilen eterice stabilizate pe seama legăturilor de hidrogen intramoleculare. Micșorarea conținutului de apă din sistem (în stadiul de uscare al rășinilor fenolice) poate conduce la creșterea proporției de punți eterice în produsele polinucleare [1780].

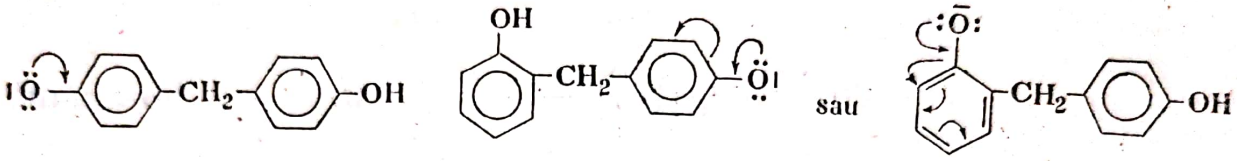
D. J. Francis și L. M. Yeddanapalli [2628] remarcă tendința pronunțată a alcoolilor fenolici de a reacționa cu ei înșiși îndeosebi cu formarea legăturilor *p,p'*-metilenice, chiar dacă în sistem domină derivații trimetilolfenolici. Această reacție prevalează asupra interacțiunii dintre fenolul nesubstituit și metilolfenoli [2611]. Concluzii similare sînt consemnate și de alți autori [2602].

Pentru această fază a condensării fenolului cu aldehida formică în mediu bazic D. J. Francis și L. M. Yeddanapalli [2629] consideră ca foarte importantă reacția dintre compușii dinucleari și formaldehidă. Pe baza unor laborioase măsurători cinetice ei stabilesc următoarea ordine a reactivității hidroxifenilmetanilor cu aldehida: $o,o' < p,p' < o,p'$, cu constante de viteză la 80°C, corespunzător de: 1,06, 3,48 și 5,63 $\times$ $10^{-5}s^{-1}$. Activitatea redusă a izomerului *o,o'* este atribuită

stabilizării sarcinii negative de la oxigenul fenolic prin intermediul legăturilor de hidrogen care micşorează contribuţia prin rezonanţă a formei chinoidice în adiţia formaldehidei.



Derivaţii *p,p'*- şi *o,p'*- dihidroxidifenilmetanici probează o reactivitate mai mare, probabil datorită efectului mezomer din structurile ionizate:



Constanta vitezei de interacţiune a izomerului *o,p'*- este superioară lui *p,p'*- deoarece, primul are o poziţie *para*- liberă care, se cunoaşte, este mult mai reactivă faţă de formaldehidă.

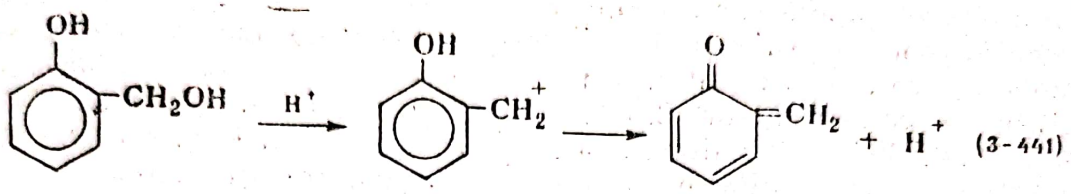
Posibilitatea desfăşurării unor atari reacţii a fost contestată de unii autori [2599]. În condiţii puternic bazice şi la o concentraţie mare de aldehidă, sensul procesului este dirijat preferenţial spre formarea mono-, di- şi trimetilolfenolilor [2604], care pot intercondensa conducînd la produse dinucleare deja metilolate [2619]. Reacţiile menţionate anterior se pot admite ca posibile cînd se lucrează la rapoarte aldehidă/fenol apropiate de unitate şi la pH = 7—9.

Faza de întărire a rezolilor, respectiv formarea produselor insolubile şi infuzibile (rezite), este precedată de obicei de neutralizarea sau chiar trecerea sistemului la un pH slab acid. În principal procesul implică reacţii de formare a punţilor metilenice şi a celor metileneterice al căror rol nu mai poate fi neglijat. Din punct de vedere termodinamic la reticularea rezolilor condiţiile experimentale favorizează apariţia legăturilor eterice; conţinutul de apă este redus iar pH-ul apropiat de cel neutru. Sinteza derivaţilor eterici se produce la temperaturi de aproximativ 130 °C cu participarea îndeosebi a di- sau trimetilolfenolilor. Este puţin probabil ca asemenea compuşi să mai apară la peste 150 °C [1780], condiţiile termice determină o pronunţată tendinţă de descompunere a eterilor cu eliberare de aldehidă formică [2608]. În acest stadiu, prin evaporarea apei din sistem, procesele continuă în topitura de răşină care constitue un mediu neionic. L. A. Igonin şi colaboratorii [2630, 2631] cercetează mecanismul de întărire al prepolimerilor fenolformaldehidici arătînd că desfacerea punţilor eterice în asemenea împrejurări poate decurge radicalic [2630].

Z. Zatovic [2632] urmăreşte procesul de reticulare al fenoplastelor prin analiză termică diferenţială. Datele experimentale probează posibilitatea apariţiei punţilor eterice, ponderea lor în structura polimerului putînd fi destul de ridicată. Această concluzie are drept suport faptul că

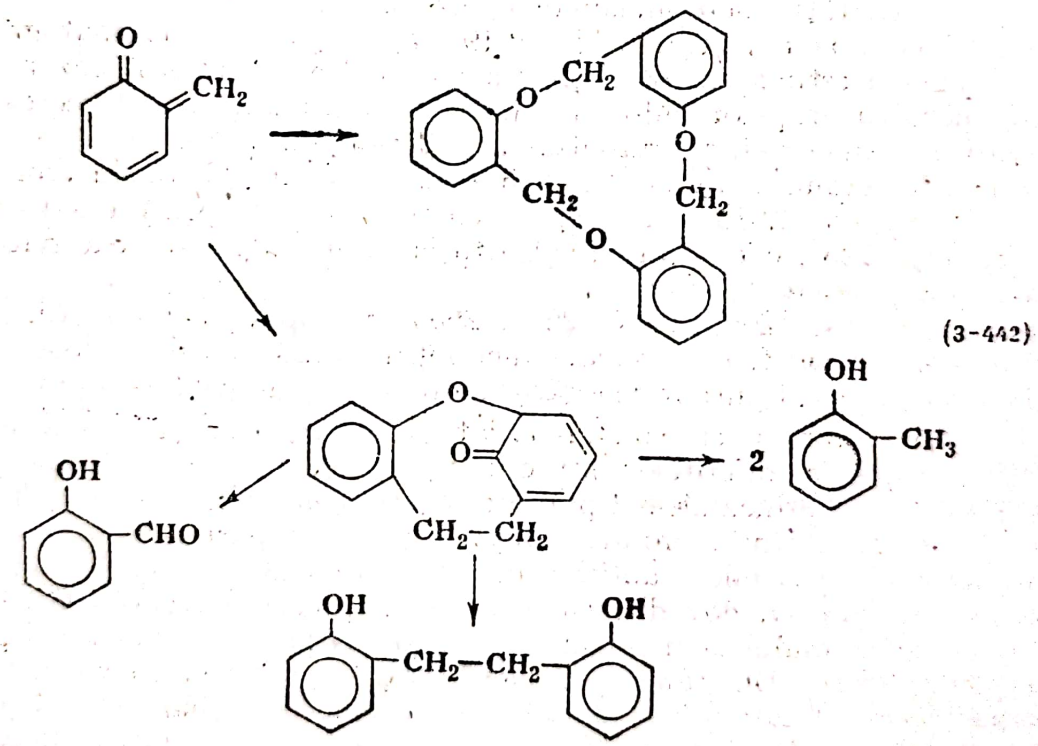
efectele termice ale reacţiilor de formare a legăturilor metilenice (aproximativ 17 kcal/mol) şi metileneterice (20,2 kcal/mol) sînt foarte apropiate.

În afara reacţiilor ce produc noi punţi între nucleele fenolice, în timpul reticulării rezolilor se pot desfăşura procese secundare ce joacă un rol foarte important, mai ales la temperaturi ridicate. Astfel, literatura consemnează prezenţa chinometidelor (3—441), substanţe cu reactivitate mare [2602, 2622] ce pot forma noi legături între unităţile fenolice (3—442) [3]:



(3-441)

Este deci de presupus, că structura polimerilor de tip rezolic va fi foarte complexă, ea reunind practic toate variantele de punţi într-o proporţie mai mare sau mai mică determinată de condiţiile sintezei.



(3-442)

3.10.3.2.3. Aspecte structurale ale răşinilor fenol-formaldehidice

Interacţiunea fenolului cu aldehida formică — indiferent de sistemul catalitic — generează un amestec foarte complex caracterizat atît printr-o mare dispersitate a maselor moleculare cît şi printr-un larg evantai de structuri chimice ale moleculelor.

N. J. Megson și S. H. Hollingdale [2633] stabilesc că în absența reacțiilor de ramificare, un novolac cu numai zece unități fenolice legate între ele în *orto*- sau *para*- prin punți metilenice poate avea 13 203 izomeri liniari.

Desigur, investigațiile structurale asupra unui astfel de amestec ridică serioase probleme de ordin experimental. Literatura citează numeroase metode de fracționare destinate izolării componentelor și studiului acestora. O parte dintre ele, însă, cunosc o aplicare limitată cauzată îndeosebi de proprietățile produselor de condensare.

Tehnica cromatografiei pe hîrtie uni- sau bidimensională a fost aplicată de numeroși cercetători atît în studiile cinetice cît și pentru clarificarea structurii policondensatelor [2603, 2606, 2607, 2617, 2618, 2622, 2624—2626, 2628, 2629]. Rezultatele oferite de această metodă au arătat că în sistemele rezolice primele produse de condensare sînt mono-, di- sau trimetilolii și numai într-o măsură redusă pot apărea derivați di- sau polinucleari. Dimpotrivă, în condiții de cataliză acidă metilolarea este urmată imediat de condensări spre oligomeri superiori. Informații prețioase au fost obținute cu privire la reactivitatea centrilor de reacție ai fenolului sau asupra activității metilolfenolilor [2618, 2628, 2629].

J. C. Woodbery și alții [2619] aplică tehnica cromatografiei gaz-lichid pentru estimarea compușilor mono-nucleari. În acest caz a fost necesară blocarea grupelor hidroxil prin acetilare, sililare sau trecerea lor în derivați uretanici pentru stabilizarea rășinilor analizate.

Rezultatele cromatografiei gaz-lichid sînt suportul concluziilor lui A. A. Zavitsas [2615] care, spre deosebire de L. M. Yeddanapalli [2611, 2625], consideră că substituția în *orto* mărește reactivitatea pozițiilor nereacționate ale fenolilor.

Numeroși autori [2607, 2620, 2621, 2634] introduc metoda *RMN* în studiul prepolimerilor fenolformaldehidici obținînd informații prețioase asupra masei moleculare, tipurilor de legături, raportului punților *orto*/*para*, etc.

J. C. Woodbrey și colaboratorii [2620] fără a determina cantitativ proporția diferitelor structuri prezente în rășinile rezolice stabilesc totuși că principalele tipuri de legături în astfel de prepolimeri sînt cele metilenice. Unele produse conțin în plus grupări hidroximetilice, semiformalibenzilici și mici cantități de punți dibenzileterice. Rezonanța magnetică nucleară s-a dovedit foarte utilă în aprecierea reactivității centrilor activi ai fenolului și în identificarea izomerilor din amestecurile de reacție [2607, 2620]. Diagramele spectrale [2620] probează că substituția în poziția *para*- la cataliză acidă are loc de cinci ori mai repede decît în *orto*-, în schimb, la obținerea rezolilor, se pare că activitatea centrilor se inversează.

P. W. King, R. H. Mitchell și A. R. Westwood [2635] din studiile efectuate asupra rășinilor rezolice cu ajutorul gel-cromatografiei (GPC), calorimetriei diferențiale (DSC) și *RMN* conchid că reactivitatea și structura acestora sînt funcție de raportul CH_2O/fenol. Totuși, folosirea trietilaminei cu rol de catalizator dirijează procesul spre formarea punților metilen-eterice, în timp ce cataliza cu NaOH favorizează apariția legăturilor metilenice. Dovezi experimentale s-au obținut din diagramele spectrale

RMN după ce în prealabil grupele metilolice au fost oxidate selectiv la aldehide cu ajutorul MnO_2.

În ultimii ani se înregistrează lucrări destinate determinării $\overline{M}_n$, izolării şi studiului izomerilor fenol-formaldehidici cu ajutorul GPC. [2636—2638]. Fracţionarea se dovedeşte mult mai simplă în cazul răşinilor de tip novolac la care s-a reuşit separarea compuşilor di- şi trinucleari, obţinîndu-se o imagine clară asupra distribuţiei maselor moleculare. Lucrurile se complică la rezoli a căror structură este extrem de sensibilă la modificarea duratei, a naturii catalizatorului sau a altor parametri de reacţie [2638, 2639].

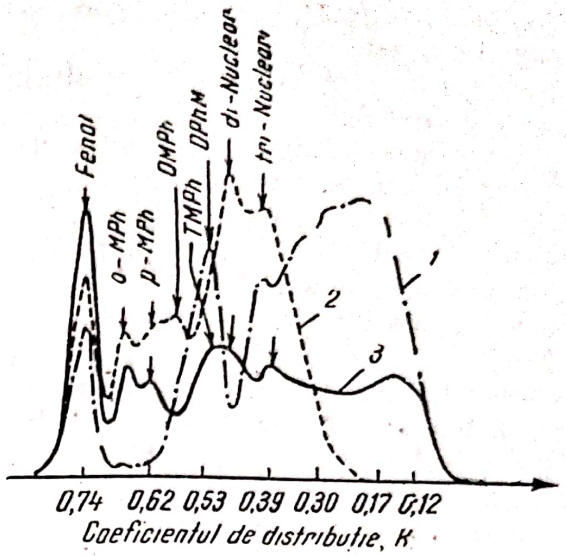


Fig. 236. Gel-cromatogramele comparative ale răşinilor preparate cu:
catalizatori alcalini (rezoli) şi acizi (novolacuri) [2638]: *1* — HCl; *2* — NaOH; *3* — NH_4OH.

M. Duval şi alţii [2638] realizează un studiu comparativ asupra distribuţiei maselor moleculare a novolacurilor şi rezolilor. Gel-cromatogramele novolacurilor se detaşează prin simplitate; din spectre lipsesc picurile corespunzătoare derivaţilor metilolfenolici (MPh) sau dimetilolfenolici (DPhM), în schimb apare net maximul atribuit dioxidifenilmetanilor (DMPh) (fig. 236). Pentru novolacuri numărul de grupe metilenice ($-CH_2- + -CH_2-OH$) calculat care revin unei unităţi fenolice este de 0,84 (la un raport molar CH_2O/fenol iniţial de 0,92), ceea ce probează o substituţie de tip CH_2OH foarte redusă. Dimpotrivă, la rezoli se constată o mărire a numărului grupelor ($-CH_2- + -CH_2-OH$) pe nucleul fenolic odată cu creşterea raportului iniţial CH_2O/fenol (tabela 278).

Tabela 278

Numărul de grupări $-CH_2-$ per ciclu fenolic, funcţie de catalizator şi raportul iniţial CH_2O/fenol [2638]

	HCl	NH_4OH		NaOH	
Raport iniţial CH_2O/fenol	0,92	0,92	1,22	2,50	1,37
Aldehidă liberă, %	15	8	12	54	5
Fenol liber, %	6,5	27	20,5	16,5	13
Număr de $-CH_2-$ per ciclu (calculat)	0,84	1,18	1,33	1,37	1,50

M. Duval şi colaboratorii [2638] urmăresc evoluţia în timp a compoziţiei rezolilor în mediu de NH_4OH şi ajung la următoarele concluzii:

— în fazele de început ale condensării se formează *para*-metilolfenol, concentraţia sa trecînd printr-un maxim şi scăzînd către finele reacţiei;

— *para*-metilolfenolul acţionează asupra fenolului înainte de apariţia alcoolului *o*-fenolic;

— *p*-metilolfenolul este mult mai reactiv faţă de CH_2O şi fenol decît *o*-metilolfenolul.

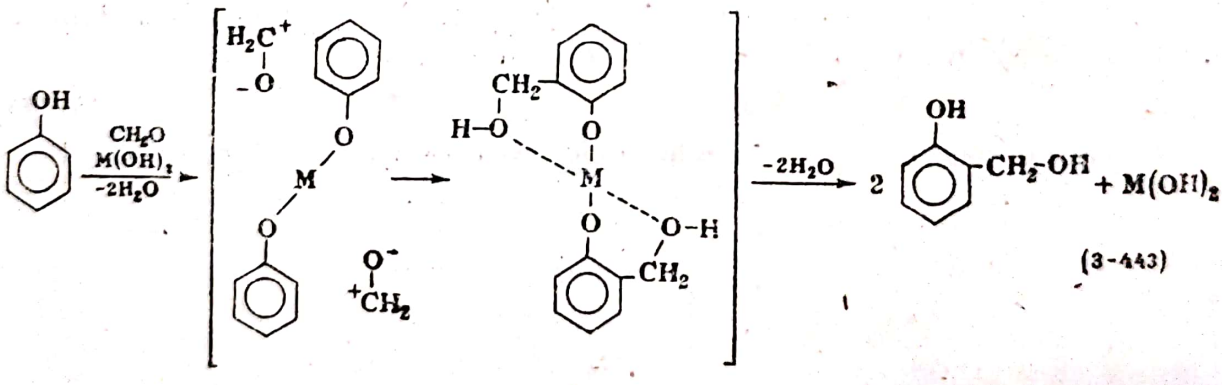
În cazul catalizei cu NaOH structura rezolilor este mai complexă, toţi compuşii apărînd mult mai repede decît în cazul anterior.

H. G. Peer [2640] şi D. A. Fraser şi colaboratorii [2641] discută posibilitatea controlării structurii răşinilor fenol-formaldehidice cu ajutorul catalizatorilor. De exemplu, novolacuri cu unităţile fenolice în *orto*- se pot sintetiza folosind cataliza cu hidroxizi alcalino-teroşi. Ample studii cinetice [2641] arată că atît viteza de reacţie cît şi proporţia de legături *o*,*o*'-, sînt funcţie de natura cationului. Dintre aceştia, activitate catalitică au metalele bivalente după următoarea serie descrescătoare: Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} iar metalele cu valenţă superioară sînt mai puţin active. Există totuşi indicaţii, că în medii neapoase (benzen) compuşi ai metalelor tranziţionale, inactivi în apă, se dovedesc foarte eficienţi în sinteza novolacurilor orto- [2599].

Structuri similare pot fi realizate şi cu exces mare de fenol [2599], reacţia de condensare fiind foarte sensibilă la modificări ale *p*H-ului.

Răşinile novolac cu substituţie în *orto*-se caracterizează printr-o structură mai mult sau mai puţin liniară în care poziţiile *para*- rămîn libere. La reticulare, datorită reactivităţii acestor centri, interacţiunea cu agenţii de întărire va merge incomparabil mai repede decît în cazul răşinilor obţinute prin cataliză acidă obişnuită.

În legătură cu mecanismul de sinteză al novolacurilor *orto*- (faza de formare a *o*-metilolfenolului), H. G. Peer [2640] presupune apariţia intermediară a unui chelat cu participarea ionului metalic şi a doi reactanţi:



(3-443)

Fazele următoare sînt marcate de condensarea *o*-metilolfenolului la derivaţi di- sau polinucleari *o*-substituiţi, avînd ca intermediari dibenzileterii [2640, 2641]. Dovezile experimentale sînt însă insuficiente pentru a susţine ipoteza formării compuşilor eterici în mediu apos.

Sinteza polimerilor fenol-formaldehidici liniari cu mase moleculare ridicate a preocupat numeroşi cercetători [2642—2648]. În acest scop s-au realizat condensări între formaldehidă şi *o*-(*p*)-clorfenol sau *o*(*p*)-crezol în care una din cele trei poziţii reactive este blocată. Masele moleculare realizate la novolacuri nu au fost mai mari de 1 000.

Scanned with OKEN Scanner

M. Imoto și colaboratorii [2646] abordează această problemă pe exemplul sistemului *p*-crezol-CH_2O și găsesc că vitezele de reacție a condensatelor ce conțin 1—4 nuclee fenolice (H-1-H ÷ H-4-H) sînt aproximativ duble față de cele ale produselor superioare (H-5-H ÷ H-8-H) (tabela 279). Micșorarea vitezei de reacție prin trecerea de la compusul cu patru cicluri la cel cu cinci se poate datora:

— încolăcirii oligomerilor superiori, ceea ce face ca centrele active terminale să devină inaccesibile pentru reacțiile ulterioare;

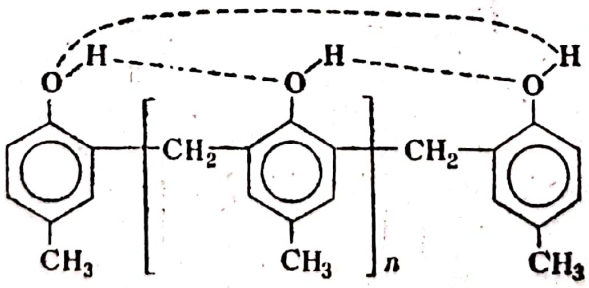
Tabela 279

Reactivitatea novolacurilor *p*-crezolice cu CH_2O (t = 55°C) [2646].

Compusul	$k \times 10^3$, l/mol.min	k relativ	E, kcal/mol	Entropia de activare, ΔS^*, (e.u)
H-1-H	4,11	1,0	20,5	0,00
H-2-H	4,42	1,1	20,4	−0,16
H-3-H	4,87	1,2	20,4	0,03
H-4-H	4,50	1,1	20,5	0,18
H-5-H	2,01	0,5	23,2	6,8
H-6-H	2,01	0,5	22,4	4,4
H-8-H	1,56	0,4	22,9	5,4
Cl-1-H	(0,47)[a]	(0,1)	24,1	0,0
Cl-2-H	1,97	0,5	21,0	−6,6
Cl-3-H	2,09	0,5	20,3	−8,6

* valoare calculată din mărimile determinate la temperaturi mai mari.

— apariției legăturilor de hidrogen între cele cinci grupe hidroxil ale pentamerului (3—444) urmarea apropierii acestor grupări prin încolăcirea macromoleculei. Asemenea legături pot micșora capacitatea de substituție aromatică cu cationul metilolic.

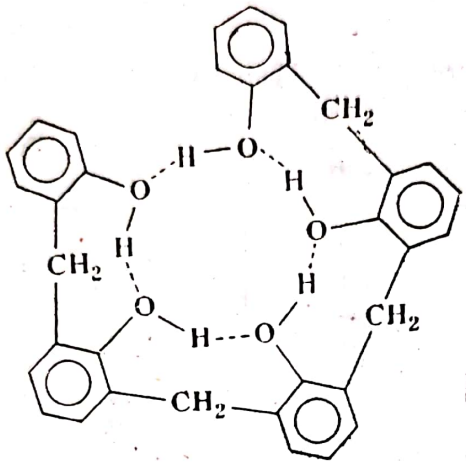


(3-444)

În spijinul ipotezei formării legăturilor de hidrogen la rășinile fenol-formaldehidice există numeroase dovezi care atestă apariția acestora chiar de la *o*-metilolfenol [2612, 2649, 2650]. Derivații di- și trinucleari pot genera, funcție de concentrație, configurația și poziția sterică a substituenților, asociate intermoleculare ca urmare a punților de hidrogen care nu se distrug la diluarea soluției [2651, 2652]. În genere, solvenții nepolari sînt favorabili formării legăturilor de hidrogen.

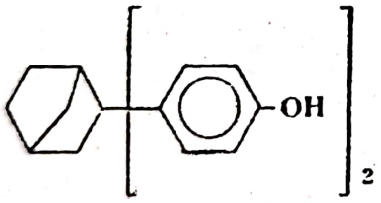
V. P. Pşeniţina şi colaboratorii [2653] folosesc tehnica spectroscopiei *IR* în CCl_4 pentru studiul structurii răşinilor de tip novolac *orto*-, metodă prin care se confirmă existenţa legăturilor de hidrogen inter- şi intramoleculare. Este interesant de menţionat că, derivaţii *o,p'*-dioxidifenilmetanici, spre deosebire de izomerii *o,o'*- nu formează decît asociate intramoleculare.

În literatură, pentru novolacurile tetra-, penta- şi hexanucleare, sînt propuse agregate ciclice (3—445) în care există legături de hidrogen intramoleculare independente de concentraţia soluţiei [2599]

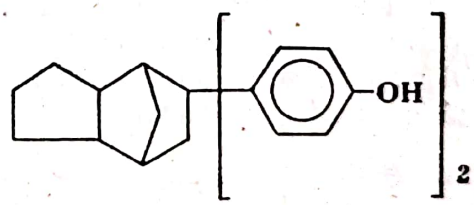


(3-445)

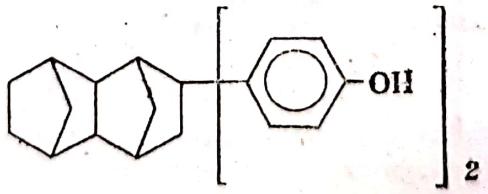
Gama structurală a răşinilor fenol-formaldehidice a fost considerabil lărgită prin înlocuirea reactanţilor clasici (fenol şi CH_2O) cu alţi intermediari. Se pot cita în acest sens răşinile realizate cu CH_2O şi difenil-eter [2654, 2655] resorcină [2656], difenilsulfonă [2657], crezoli, xilenoli [2658] fenol-anilină [2659] etc.



I



II



III

V. V. Korşak şi colaboratorii [2660] comunică sinteza de rezoli pe bază de aldehidă formică şi cardobis-fenoli (I, II, III), în soluţie de propanol cu NH_3 catalizator. Studiile cinetice indică ordinul II al reacţiei de condensare scoţînd totodată în evidenţă influenţa naturii solvenţilor şi a raportului reactanţilor asupra structurii polimerilor.

Tabela 280

Masele moleculare ($\overline{M}_n$) ale rășinilor fenolice și guaiacolice [2661]

Rășini fenolice		Rășini guaiacolice	
Raport molar fenol/paraform	$\overline{M}_n$	Raport molar guaiacol/paraform	$\overline{M}_n$
1,2	825	1,0	362
1,6	533	1,2	335
2,4	291	2,0	341
3,6	222	3,0	277
4,8	177	4,0	246

Recent, J. J. Lindberg și alții [2661] obțin novolacuri din paraform și guaiacol semnalînd că masa moleculară scade pentru valori ridicate ale raportului guaiacol/paraform. (tabela 280). Comportări similare sînt puse în evidență și la rășinile de tip fenolic, însă, în timp ce aceste produse pot conține 2—9 unități structurale, novolacurile guaiacolice acumulează cel mult patru unități. Deosebirea între masele moleculare poate fi dată pe seama influenței grupelor metoxi asupra reactivității ciclurilor guaiacolice.

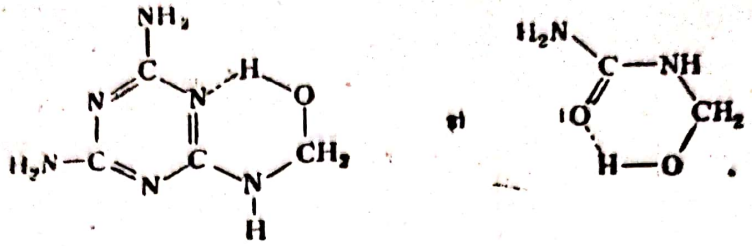
G. T. Tiedman și colaboratorii [2662] studiază sinteza unor rezoli și novolacuri modificați cu amine sau alte specii active față de formaldehidă. Rășinile obținute posedă o tendință sporită de întărire chiar în condițiile obișnuite la adăugare de aldehidă și își găsesc utilizare în domeniul adezivilor. În sfîrșit, dacă rezolii fenol-formaldehidici sînt modificați cu arilamine se obțin polimeri reticulați a căror structură diferă numai prin aceea că unele nuclee fenolice sînt substituite de unități aril aminice fixate la rețea atît prin legături C—C, cît și C—N.

3.10.3.3. Prepolimeri amino-formaldehidici (aminoplaste)

Sinteza aminoplastelor constă în condensarea aminelor (uree, melamină, anilină, guanidină etc) cu aldehida formică într-un proces care implică mai multe etape. În prima se obține un amestec complex de compuși metilolici a cărui compoziție este determinată de *p*H-ul mediului, raportul reactanților și îndeosebi de funcționalitatea aminelor. De exemplu, ureea ($f = 4$) condensează cu formaldehida obișnuit pînă la mono- și dimetiloluree, dar există indicații asupra formării de tri- și tetrametilol uree în condiții speciale [2663]. Similar, metilolarea melaminei ($f = 6$) poate conduce la mono- pînă la hexametilolmelamină [2664]; numai la un raport echimolecular al partenerilor de reacție sau la un exces de melamină se obține preponderent specia monometilolică [2665].

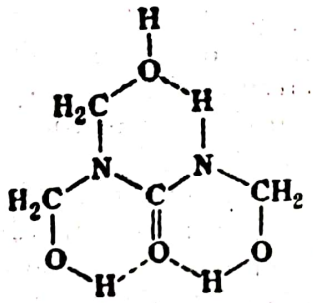
Stabilitatea derivaților metilolici este remarcabilă la un *p*H alcalin, ceea ce permite izolarea sau caracterizarea lor prin cromatografie pe hîrtie [2663], cromatografie pe gel [2666, 2667], rezonanță magnetică nucleară [2667] etc. [2668—2670]. Este proababil, că în mediu alcalin se formează

punți de hidrogen intramoleculare ceea ce micșorează reactivitatea grupărilor metilolice.



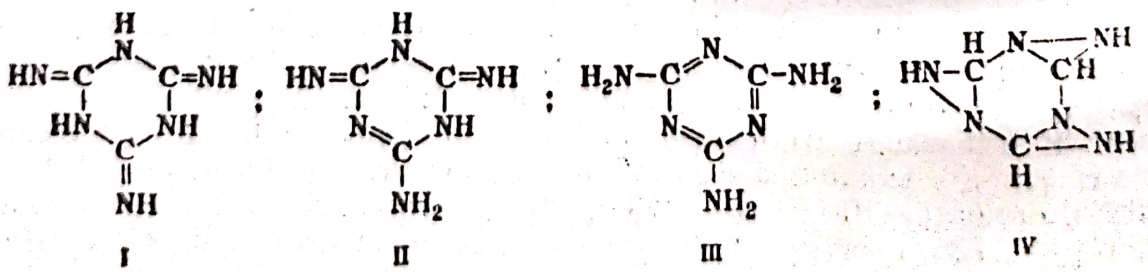
La creșterea concentrației ionilor de hidrogen aceste legături se distrug permițînd condensarea intermoleculară a metilolaminelor pînă la produse macromoleculare [2671].

Y. Ito [2663] atribuie necesitatea unor condiții mai dure pentru formarea tetrametilolureei prin efectul punților de hidrogen apărute la derivatul trimetilolic cu participarea protonului nereacționat.



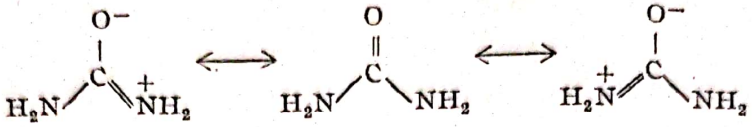
Condițiile experimentale pentru condensarea aminelor cu aldehidă formică sînt foarte apropiate de cele cunoscute în sinteza fenoplastelor dar chimismul obținerii aminoplastelor este mai complex. Se știe, că unele posedă o funcționalitate mai mare decît fenolul în raport cu formaldehida și că în anumite condiții spre a preveni gelifierea la temperaturi relativ joase, derivații metilolici sînt eterificați cu alcooli ceea ce presupune ca în locul mediului apos să se folosească amestec de alcool și apă. În asemenea împrejurări apar noi echilibre ce vor influența reacțiile cu formaldehida [2599].

În abordarea mecanismului condensării aminelor cu formaldehida în afara factorului „tipul catalizei" trebuie luate în considerare formele reactive existente în soluție și posibilitățile de mezomerie a reactanților. Literatura [2671] specifică următoarele forme izomere ale melaminei în soluție apoasă:



I II III IV

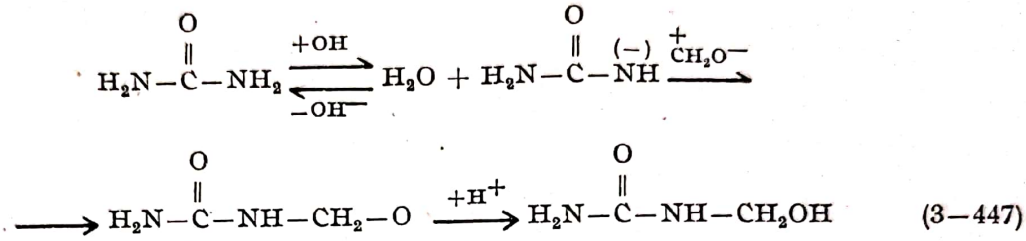
însă nici una nu întruneşte toate însuşirile fizice şi chimice ale reactantului în stare solidă. Similar, în soluţii de uree sînt de presupus următoarele forme mezomere:



(3—446)

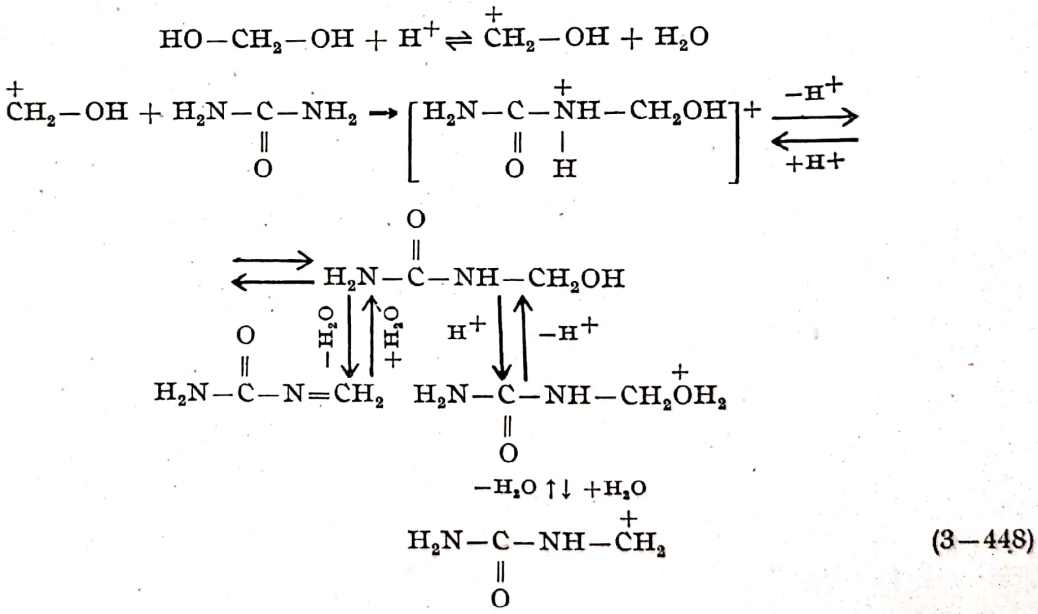
Participarea aminelor în reacţia de condensare implică atacul nucleofil al azotului bogat în electroni asupra centrului pozitiv al aldehidei, mecanismul diferenţiindu-se funcţie de *p*H-ul procesului [2599].

În mediu bazic, sub influenţa ionilor OH^-, se obţine intermediar anionul de uree [2672, 2673]:



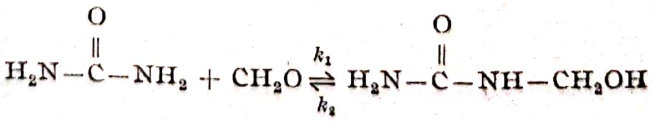
(3—447)

În mediu acid specia activă este carbocationul formaldehidic [2599, 2671].



(3—448)

J. I. de Jong şi J. de Jonge, [2674] cred, că prima treaptă de formare a monometilolureei corespunde unui proces de echilibru în care interacţiunea directă de metilolare respectă o cinetică de ordinul II în timp ce descompunerea derivatului metilolic decurge după o reacţie de



(3—449)

ordinul I. Ei determină constantele de viteză şi de echilibru experimentale (tabela 281). Energiile de activare corespunzătoare celor două reacţii sînt apreciate la 13 şi respectiv 19 kcal/mol ceea ce înseamnă că efectul termic al procesului este de 6 kcal/mol.

Tabela 281

Formarea şi descompunerea metilolureei [2674, 2599]

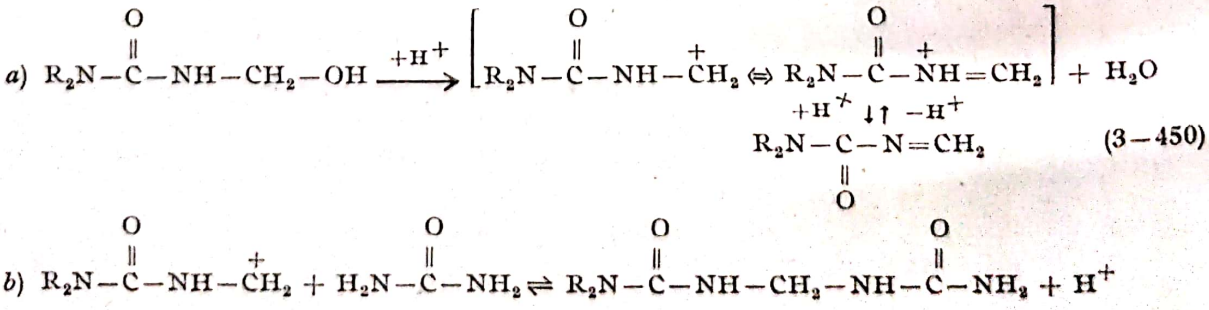
T, °C	pH	$k_1 \times 10^4$, l/mol.s	$k_2 \times 10^6$, s^{-1}	$K = \frac{k_2}{k_1} \times 10^2$, mol/l
25	7	0,6	1,2	2
35	11	1,6	55	3,7
35	7	1,10	3,2	3,7
35	4	4,4	14	—
35	2	1,5	42	—
42	7	1,9	6,8	4,1
59	7	5,7	31	5,6

N. L a n d q u i s t [2675] obţine prin calcul, la formarea metilolureei o energie de activare de 15,4 kcal/mol iar la hidroliza sa 20,4 kcal/mol. Atît studiile lui J. I. d e J o n g cît şi cele ale lui N. L a n d q u i s t privesc condensarea partenerilor de reacţie în mediu bazic.

În condiţii acide rezultă preponderent derivaţi metilen ureici de tipul metilendiureei, dimetilentriureei, trimetilentetraureei, etc. iar dacă pH-ul este foarte coborît se formează produse de condensare insolubile care precipită din amestecul de reacţie [2599]. Informaţiile asupra cineticii policondensării formaldehidei cu ureea în mediu acid sînt destul de sărace.

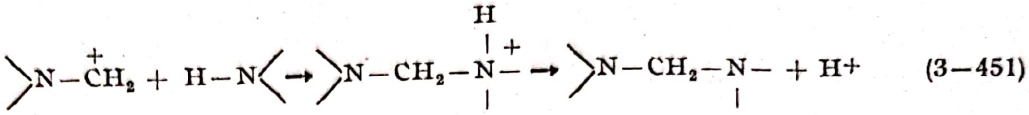
V. A. S h e n a i şi J. M. M a n j e s h w a r [2676] prezintă date cinetice pentru ureoplaste sintetizate în prezenţa diferitelor cantităţi de acid sulfuric (5—45% greutate) la diverse temperaturi (5,15 şi 25°C) şi un raport CH_2O/uree de 1 : 10. Reacţia de metilolare este foarte rapidă, urmează o cinetică de ordinul I, reclamînd o energie de activare cuprinsă între 12,51 kcal/mol, pentru concentraţia acidului sulfuric de 5% şi 14,59 kcal/mol pentru H_2SO_4 45%.

Condensarea în fazele următoare a metilolaminelor este favorizată de catalizatori acizi. H. P e t e r s e n apreciază că derivaţii metilolici sub acţiunea protonilor formează ioni α-ureidalchilcarboniu sau imoniu, stabilizaţi prin mezomerie, capabili să interacţioneze în procese de substituţie electrofilă cu parteneri nucleofili adecvaţi [2677].



(3—450)

În cataliza acidă protonul poate ataca atît oxigenul de la gruparea α-alchilol cît şi atomul de azot. Procese similare pot fi imaginate folosind toate substanţele cu H acid şi care în poziţia de condensare prezintă o pereche de electroni neparticipanţi [2671]. În literatură nu există probe asupra formării legăturilor eterice. Aceasta îndreptăţeşte presupunerea că şi la interacţiunea derivaţilor metilolici apar punţi metilenice. Mecanismul de condensare într-o atare situaţie corespunde schemei [2599]:



(3—451)

J. I. de Jong şi J. de Jonge [2678] urmărind cinetica formării punţilor metilenice stabilesc că reacţia rămîne în continuare de ordinul II şi poate fi redată prin relaţia:

$$v = k[-NCH_2^+]\ [NH_2]. \qquad [3-452]$$

Ei imaginează toate interacţiunile posibile să conducă la legături de tip metilenic şi dispariţia grupelor metilolice, stabilind constantele de viteză (tabela 282), ale căror valori sînt desul de apropiate de cele găsite pentru metilolare, exceptînd condensarea dimetilolureei. După un astfel de mecanism, în faza finală a procesului de policondensare, se obţine polimerul ureoformaldehidic reticulat ca fiind alcătuit din structuri liniare, ramificate şi tridimensionale. Informaţii de detaliu asupra acestei etape sînt destul de sărace.

Tabela 282

Constantele de viteză pentru reacţiile ureei (U), monometilolureei (MU) şi dimetilolureei (DMU) catalizate acid, t=35°C [2599, 2676, 2678]

Reacţia	$k \times 10^4$, l/mol.s
U + MU → U—CH_2—U	3,3
U + DMU → U—CH_2—U—M	2,0
MU + MU → U—CH_2—U—M	0,85
MU + DMU → M—U—CH_2—U—M	0,5
DMU + DMU → DM—U—CH_2—U—M	0,03

În practica industrială alături de uree se foloseşte cu mult succes melamina (2,4,6-triamino-s-triazina) ale cărei produse de condensare cu formaldehida sînt larg utilizate pentru prafuri de presare, materiale de acoperire, adezivi, etc. polimerii posedînd o mai bună stabilitate hidrolitică comparativ cu ureoplastele.

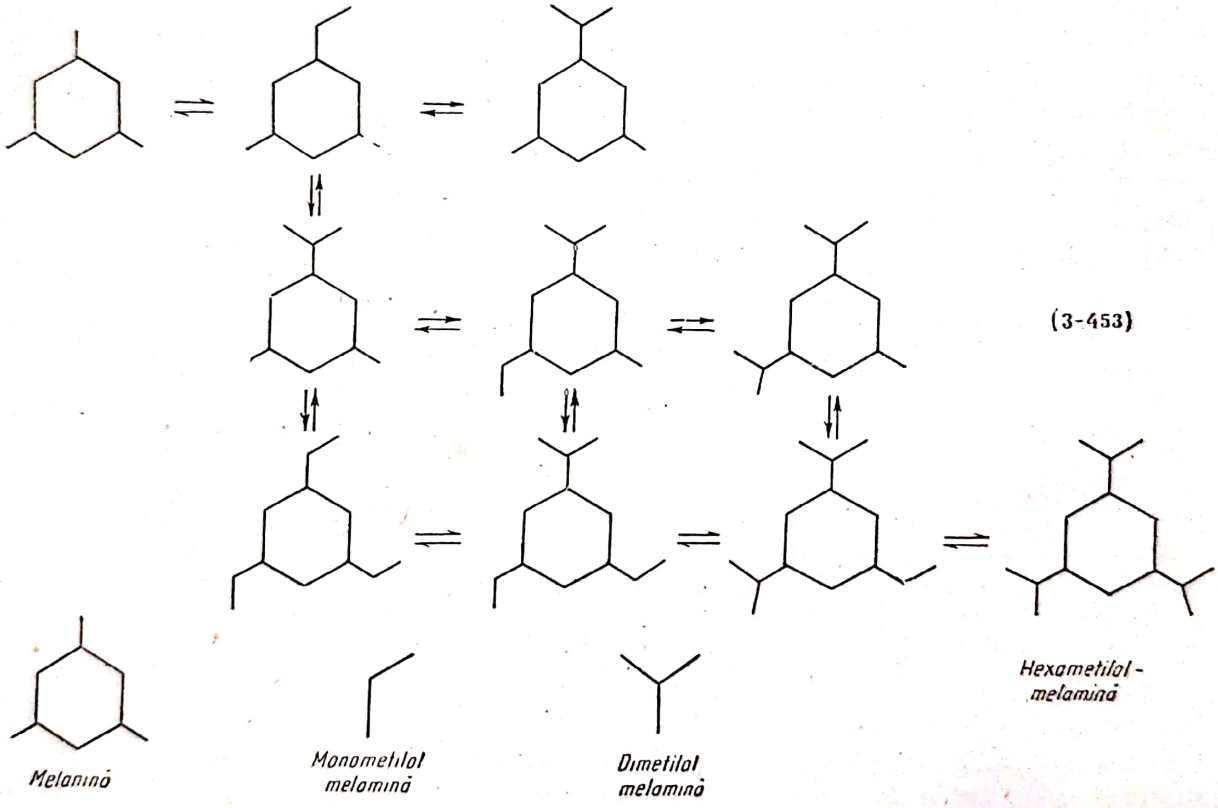
Prepolimerii melamino-formaldehidici (metilol derivaţii) se obţin, de regulă, în mediu apos sau alcoolic cu catalizatori bazici şi la pH de 7—10 [2679, 2680].

H. Michaud [2681] găseşte că viteza de interacţiune dintre melamină şi formaldehidă este determinată de temperatura de reacţie, raportul reactanţilor, timpul de încălzire, calitatea aminei, pH-ul. Spre a preîntîmpina acţiuni secundare (trecerea formaldehidei în acid formic — reacţia Canizzaro) este necesară păstrarea pe toată durata procesului a unei

alcalinităţi, pe cît posibil, constantă [2681, 2682] fără a depăşi un *p*H de 8,6 [2664].

Reacţia de formare a răşinilor melaminice decurge în două stadii care, de cele mai multe ori, sînt greu de delimitat. Cu toate acestea la temperaturi mici (20—60°), *p*H ≅ 9 şi diluţie avansată faza iniţială de apariţie a derivaţilor metilolici se poate investiga separat, fără a interfera cu etapa a doua de formare a oligomerilor superiori.

M. Gordon [2574] studiază amestecurile de reacţie aflate în echilibru într-un astfel de sistem, evidenţiind varietatea produselor care rezultă la condensarea melaminei cu formaldehida. Prin cromatografie pe hîrtie el separă 7—8 spoturi, cărora le asociază 9 structuri metilolmelaminice (schema 3—453), statistic posibile în stadiul iniţial al procesului. Utilizarea formaldehidei radioactive ($C^{14}H_2O$) a permis stabilirea distribuţiei acestor combinaţii în condiţiile de echilibru ca funcţie de raportul $f = CH_2O$/melamină cuprins în limitele $f = 1 - 10$.



Pentru a pune în acord rezultatele experimentale cu cele teoretice privind distribuţia speciilor metilolmelaminice (sau metilolureice în cazul sistemelor uree-formaldehidă), s-a recurs la completarea ecuaţiilor cinetice cu doi parametri adiţionali. Unul (x) ia în considerare efectul primei substituţii asupra celorlalte legături funcţionale din grupările $-NH_2$ sau $-NH-$ ale nucleului melaminic (ureic), cel de al doilea (y) caracterizează influenţa grupării $-CH_2OH$ asupra hidrogenului funcţional din $-NH-CH_2OH$. M. Gordon şi colaboratorii [2683] calculează cei doi parametri (x şi y) prin intermediul energiei libere ΔG^+ care carac-

terizează intensitatea efectului de substituţie. Cele trei mărimi (ΔG^+, x şi y) se leagă prin relaţia (3—454), în care N substituie pe oricare dintre parametrii adiţionali.

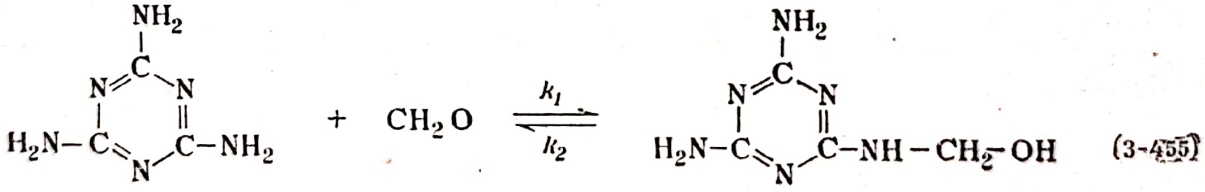
$$N = \exp(-\Delta G^+/2RT). \qquad (3-454)$$

În cazul sistemelor ireversibile care pot fi studiate separat, din punct de vedere cinetic şi în condiţii de echilibru se admite că energia liberă ΔG^+ se compune din energiile de activare ale reacţiilor de formare şi de scindare a legăturilor metilolice.

Pentru policondensarea melaminei cu aldehida formică introducerea parametrului adiţional $y = 0{,}5 \pm 0{,}1$ pentru fiecare din cele trei grupe funcţionale amino a dat o concordanţă satisfăcătoare între teorie şi practică privind distribuţia metilolderivaţilor. Studii cinetice şi de echilibru [2683] au arătat că, spre deosebire de sistemele melamin-formaldehidice, în cazul condensării CH_2O cu ureea fixarea celei de a doua grupe metilolice la acelaşi atom de azot este mult mai favorabilă din punct de vedere termodinamic. În plus, fiecare grupare metilolică legată reprezintă o sursă pentru manifestarea efectului de substituţie (x), care suprapunîndu-se peste primul, împiedică legarea unei noi molecule de aldehidă în oricare din cele trei poziţii ale aceleeaşi molecule de uree. Efectul primei substituţii (x) asupra fixărilor ulterioare de CH_2O în cazul melaminei este greu de apreciat cu exactitate. Din acest motiv M. Gordon propune ca parametrul x să fie egalat cu unitatea, iar în compensare se majorează corespunzător y la $0{,}608 \pm 0{,}2$ [2574].

Cunoaşterea parametrilor de substituţie constituie punctul de plecare în abordarea studiului etapei a doua a procesului de condensare dintre melamină (uree) şi formaldehidă şi totodată o bază în explicarea însuşirilor fizice ale polimerilor reticulaţi.

Reluînd primele faze ale interacţiunii melaminei cu formaldehida, acestea pot fi privite ca echilibre între reacţia de metilolare (k_1) de ordinul II şi descompunerea derivaţilor metilolici (k_2) de ordinul I:



(3-455)

Investigaţiile cinetice efectuate de M. Gordon şi alţii [2684] asupra acestui stadiu, în intervalul termic 25—55°, pH = 5,7—10,2 şi la rapoarte CH_2O/melamină de 0,5/1—15/1, privesc constantele de viteză şi de echilibru (tabela 283), precum şi energia de activare la adiţia formaldehidei, apreciată la 23,6 kcal/mol. Datele de mai sus atestă creşterea constantei de echilibru odată cu mărirea raportului reactanţilor, ceea ce denotă sporirea dificultăţilor de metilolare. Fixarea unei noi molecule de formaldehidă este puternic influenţată de prima adiţie la acelaşi atom de azot [2574, 2684], fapt rezultat din recalcularea constantelor de echilibru după ce în prealabil ecuaţiile cinetice au fost corectate prin introducerea parametrului de substituţie (y).

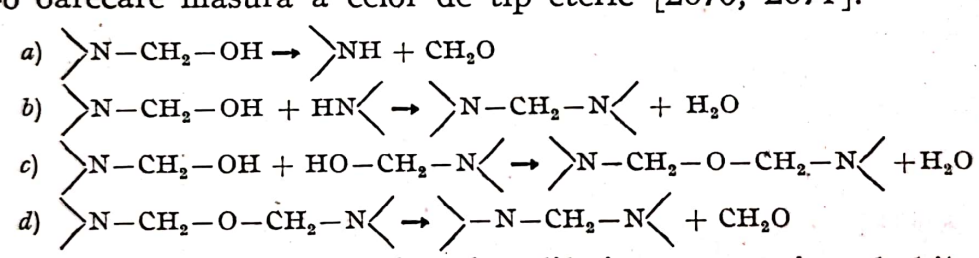
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 283

Caracteristicile cinetice şi termodinamice ale interacţiunii melaminei cu formaldehida [2684]

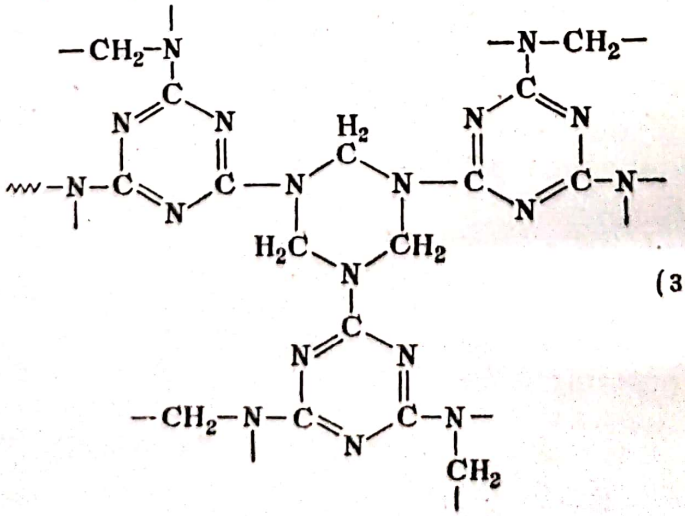
Raport molar CH_2O/melamină	T, °C	pH	$k \times 10^4$, l/mol.s	$K = k_2/k_1$, mol/l
0,5	45	9,5	—	0,235
5,0	45	9,5	—	0,280
15,0	45	9,5	—	0,393
3,0	25	9,5	0,25	0,192
3,0	35	9,5	2,30	0,248
2,916	45	9,5	6,25	0,257
3,0	55	9,5	7,10	0,324
3,0	45	5,7	1,59	0,193
3,0	45	7,5	1,44	—
3,0	45	8,6	1,78	0,273
3,0	45	10,2	28,0	0,281
7,0	25	9,5	—	0,210
7,0	35	9,5	0,22	—
7,0	45	9,5	—	0,329
7,0	55	9,5	6,80	0,327

În condiţii optime procesul de obţinere a răşinilor melamino-formaldehidice poate progresa cu condensarea intermoleculară a derivaţilor metilolici (3—456 *a*—3—456 *d*), concretizată prin formarea de legături metilenice şi într-o oarecare măsură a celor de tip eteric [2670, 2671].



(3—456)

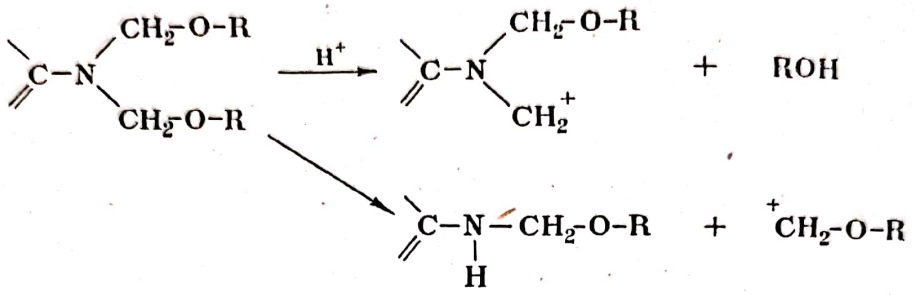
Pe baza acestor reacţii se pot imagina diferite structuri probabile pentru polimerul final. Una dintre acestea presupune închiderea de cicluri într-un proces în care participă ambele grupări metilolice de la atomul de azot (3—457).

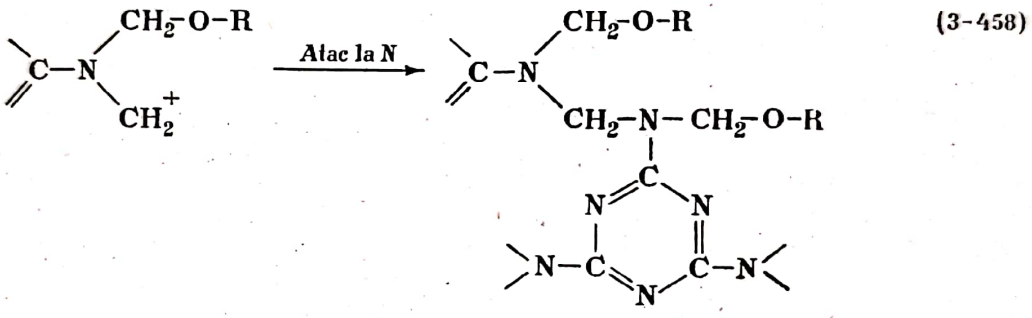


(3-457)

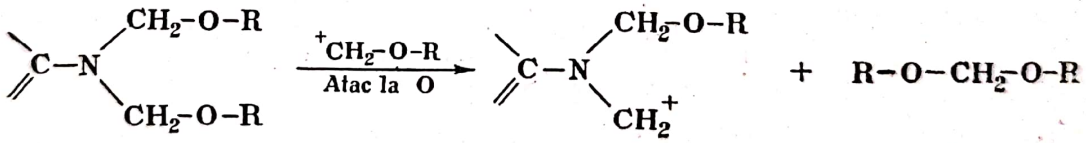
Majoritatea aplicaţiilor tehnice privesc folosirea prepolimerilor melamino-formaldehidici stabili şi solubili. Pentru aceasta se procedează la esterificarea cu alcooli a derivaţilor metilolici în condiţii de cataliză acidă, cînd rezultă produse alchilate uşor hidrolizabile, care îngăduie apariţia punţilor intermoleculare [2667].

Mecanismul după care se desfăşoară reticularea prepolimerilor alchilaţi cuprinde formarea intermediară de carboioni care pot interacţiona cu o altă moleculă de alchilmetilolmelamină printr-un atac la atomul de azot sau la oxigenul eteric [2671]:





(3-458)



Informaţii de natură cinetică asupra acestei faze a policondensării melaminei cu formaldehida se găsesc în lucrările lui M. Nakajima [2685].

Y. Ogato şi colaboratorii săi [2686], iar mai tîrziu E. Wagner [2687] comunică date privitor la sinteza aminoplastelor din anilină şi formaldehidă. Deşi reacţia este complexă datorită proceselor secundare de apariţie a heterociclurilor [2687], sau a rearanjărilor intramoleculare, se pare totuşi că cel puţin în fazele de început, mecanismul nu diferă esenţial de cazurile analizate anterior. Mai întîi se produce metilolanilină care prin condensări ulterioare dă răşini de tipul poli(metilenanilinic).

Y. Ogato şi colaboratorii săi [2686] studiază cinetica pentru reacţia anilinei sau anilinelor substituite cu formaldehida şi stabilesc că rolul determinant în viteza globală a procesului îl joacă interacţiunea

metilenanilinei protonate cu o altă moleculă de anilină. Monomerii substituiţi probează o reactivitate diferenţiată în raport cu aldehida, funcţie de natura şi poziţia substituenţilor, plasîndu-se în ordinea :

$$m\text{-}CH_3{-}C_6H_4{-}NH_2 > o\text{-}CH_3{-}C_6H_4{-}NH_2 > C_6H_5{-}NH_2 > m\text{-}Cl{-}C_6H_4{-}NH_2 > p\text{-}CH_3{-}C_6H_4{-}NH_2 > p\text{-}Cl{-}C_6H_4{-}NH_2.$$

În ciuda numeroaselor publicaţii din domeniul sintezei aminoplastelor, aspectele teoretice ale reacţiilor de policondensare dintre amină şi formaldehidă nu au fost complet lămurite. În marea lor majoritate lucrările apărute urmăresc găsirea de noi posibilităţi pentru îmbunătăţirea proprietăţilor răşinilor în vederea aplicaţiilor practice, sau de noi domenii de utilizare. În acest sens se pot cita modificarea polimerilor ureo- sau melaminoformaldehidici cu diverse combinaţii chimice, în particular triazine [2688], folosirea aminoplastelor drept ingrediente de reticulare a polimerilor acrilici cu grupări carboxil pe lanţ [2689], a răşinilor epoxidice, alchidice etc. Foarte cuprinzătoare din acest punct de vedere este lucrarea dedicată în exclusivitate obţinerii şi utilizării în practică a aminoplastelor, publicată de A. Bachmann şi alţii [2671].

3.11. COPOLICONDENSAREA

Sinteza compuşilor macromoleculari prin copolicondensare (condensarea concomitentă a mai multor monomeri) prezintă în ultimul timp mare interes. Din punct de vedere teoretic, metoda poate furniza informaţii asupra reactivităţii monomerilor şi a mecanismului de condensare, iar practic procedeul oferă posibilităţi foarte largi de modificare a compoziţiei, deci a proprietăţilor compuşilor macromoleculari.

Copolicondensarea se poate imagina ca fiind rodul interacţiunii a doi monomeri B şi C cu un al treilea A numit de regulă „intermonomer" :

$$n\ a{-}A{-}a + \begin{matrix}(n-x)b{-}B{-}b \\ x\ c{-}C{-}c\end{matrix} \rightarrow (-B-A-C-)_n \qquad (3-459)$$

sau prin reacţia a doi comonomeri A şi B, capabili la rîndul lor să omopolicondenseze :

$$n\ a{-}A{-}b + n\ a{-}B{-}b \rightarrow (A-B-)_n \qquad (3-460)$$

În primul caz reactanţii A şi B pot avea ataşate acelaşi tip de grupări funcţionale (amino, hidroxil etc), cînd se pot obţine polimeri omogeni din punct de vedere al funcţiei interne, sau pot fi monomeri cu centri de reacţie diferiţi cînd rezultă polimeri cu mai multe tipuri de legături în cadrul aceluiaşi lanţ (amidice + esterice, esterice + tioesterice, etc).

Reacţia de copolicondensare urmează principial aceleaşi legi cinetice cu homopolicondensarea, de data aceasta însă, lanţurile macromoleculare sînt alcătuite dintr-o înşiruire de unităţi mixte, ce pot fi distribuite (în cazul schemei 3—460) astfel [2572] :

— statistic —A—A—A—A—A—B—A—B—B—A—A—A— ;

— ordonat alternant —A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—;
— sau sub formă de blocuri secvenţiale
—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—.

Prin alegerea unor procedee experimentale adecvate, se poate modifica în limite destul de largi atît modul de repartizare al comonomerilor în lanţ, cît şi compoziţia finală a produsului [1965, 2690—2695]. Este evident că însuşirile copolimerilor de condensare vor fi rezultanta mediei stărilor tuturor catenelor precum şi a distribuţiei secvenţelor monomere în lungul acestora. Din această cauză se remarcă eforturile pentru cunoaşterea, controlul şi dirijarea structurii sau a compoziţiei produselor de copolicondensare.

3.11.1. COMPOZIŢIA COPOLIMERILOR

Aspectele teoretice privind compoziţia copolicondensatelor au fost desvoltate de către G. A. Straichman [2696] şi K. Tyuzyo [2697] plecînd de la ecuaţiile cunoscute de cinetică formală pentru reacţiile simultane de ordinul II între substanţe bifuncţionale.

La copolicondensarea a trei monomeri A, B, C, aleşi în aşa fel ca B şi C să nu interacţioneze (au acelaşi tip de grupe funcţionale), în schimb fiecare să poată reacţiona cu A, se pot scrie următoarele viteze pentru reactanţii B şi C:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]\,[B], \qquad (3-461)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]\,[C], \qquad (3-462)$$

unde k_1 şi k_2 sînt constante de viteză ce caracterizează reactivitatea monomerilor B şi C. Împărţind cele două expresii şi făcînd notaţia $r = k_1/k_2$, se obţine relaţia (3—463), care reprezintă forma diferenţială a ecuaţiei de compoziţie. Prin integrare se ajunge la relaţia (3—464) în care

$$\frac{d[B]}{d[C]} = r\frac{[B]}{[C]}, \qquad (3-463)$$

compoziţia produselor de copolicondensare se exprimă funcţie de concentraţiile iniţiale ale monomerilor B_0 şi C_0.

$$\frac{[B]}{[B_0]} = \left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)^r, \qquad (3-464)$$

sau

$$\lg\frac{[B]}{[B_0]} = r\lg\frac{[C]}{[C_0]}. \qquad (3-464\ a)$$

O analiză atentă a ecuaţiei (3—464) scoate în evidenţă dependenţa compoziţiei macromoleculare de raportul reactivităţii monomerilor şi prin urmare de gradul de avansare al reacţiei [1928, 2197, 2477, 2698, 2699].

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de copolicondensare viteza cu care se unesc în copolimer fiecare din cei doi comonomeri cu același tip de grupări funcționale diferă, ea depinde de concentrația și activitatea acestora. Este de presupus că în fazele de început ale procesului, lanțurile macromoleculare vor îngloba preferențial unități din monomerul mai activ ; după ce concentrația acestuia a scăzut se vor prinde și unități din celălalt comonomer [2699]. Produsele de masă moleculară joasă sau medie obținute în copolicondensarea reversibilă au tendința să se rearanjeze participînd la reacții de interschimb, încît, pe măsură ce procesul avansează, compoziția chimică a polimerului se apropie tot mai mult de cea a amestecului original de monomeri. Final cele două compoziții vor fi identice indiferent de valoarea lui r [1928].

V. V. Korșak și colaboratorii [2700] arată că în procesele de copolicondensare reversibilă factorii cinetici sînt mai puțin importanți decît cei termodinamici, respectiv raportul reactanților sau condițiile de stabilire a echilibrului.

Pentru cazul particular cînd constantele de homopolicondensare ale monomerilor B și C sînt egale între ele, în copolimer se realizează o distribuție statistică a acestora, iar compoziția produsului va fi aceeași indiferent de extinderea reacției [2701]. Rezultă deci, că ecuația (3—464) devine inutilizabilă pentru determinarea compoziției copolimerilor obținuți în condiții în care sînt favorizate reacțiile de interschimb. Fac excepție copolimerii de masă moleculară joasă produși la grade mici de avansare a reacției sau în condiții de neechivalență a grupelor funcționale [1928]. În stabilirea relației (3—464) nu s-a luat în considerare reversibilitatea unor procese de copolicondensare (în topitură, sau în soluție la temperatură ridicată), ceea ce ar impune o serie de corecții și inevitabil complicații pentru obținerea formei integrale.

Ecuația (3—464) descrie satisfăcător compoziția copolimerilor sintetizați la interfază sau în soluție la temperatură joasă (fig. 237). În principal aceasta este determinată de raportul mărimilor ce caracterizează difuzia monomerilor dintr-o fază în alta și care intervine în constanta r, alături de raportul activității substanțelor reactante [2698].

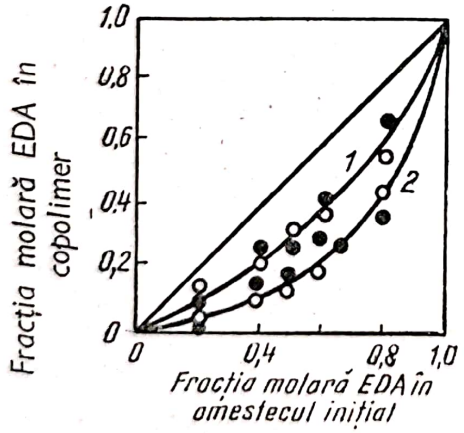


Fig. 237. Dependența comopoziției copolimerului de raportul componentelor inițiale în copolicondensarea cloranhidridei acidului adipic cu amestecul unor cantități diferite de: *1* — etilendiamină (EDA) și *m*-fenilendiamină ; *2* — etilendiamină și hexametilendiamină [1863] ; ● — date experimentale ; o — valori calculate cu relația (3—464 *a*).

L. B. Sokolov și T. L. Kruglova [1928] testează valabilitatea ecuației de compoziție a copolimerilor pe sistemele hexametilendiamină + cloranhidrida acidului tetraclortereftalic (B) + cloranhidrida acidului tereftalic (C), precum și cloranhidrida acidului tereftalic + etilen diamină (B) + hexametilendiamină (C), stabilind o dată cu valorile medii ale lui r (0,21 respectiv 0,48) și locul de desfășurare al reacției de policondensare. În cel de al doilea sistem se semnalează o neconcordanță între mărimea r măsurată (0,48) și cea cal-

culată (0,167) din raportul constantelor de disociere a celor două diamine, ceea ce probează că procesul de policondensare nu se desfăşoară în întregime în faza apoasă. Similar rezultatele obţinute pentru primul sistem indică că reacţia nu se produce în totalitate în faza organică. Se poate presupune că interacţiunea monomerilor se petrece în pelicula de polimer umflată şi este guvernată de viteza de difuzie a celor doi componenţi.

Recent R. Turska şi colaboratorii săi [2701] propun o ecuaţie cinetică adecvată copolicondensării în soluţie a trei comonomeri A, B, şi C:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)[k_{AB}(C_{B_0} - C_{B_k}) + k_{AC}(C_{C_0} - C_{C_k})], \qquad (3-465)$$

unde gradul de avansare al reacţiei α este dat de relaţiile (3—466)

$$\alpha = \frac{C_{B_k} + C_{C_k}}{C_{B_0} + C_{C_0}} \quad \text{sau} \quad \alpha = \frac{C_{A_k}}{C_{A_0}}, \qquad (3-466)$$

C_{A_k}, C_{B_k}, C_{C_k} sînt concentraţiile grupelor funcţionale din substanţele A, B şi C reacţionate, iar C_{A_0}, C_{B_0} şi C_{C_0} — concentraţiile iniţiale ale celor trei monomeri, cu precizarea că:

$$C_{A_0} = C_{B_0} + C_{C_0}. \qquad (3-467)$$

Ecuaţia (3—465) ne oferă o imagine satisfăcătoare asupra desfăşurării cinetice a procesului de copolicondensare pe un domeniu larg de conversii. De menţionat, că pentru obţinerea ecuaţiei s-a plecat de la ipoteza că atît grupele funcţionale ale monomerilor cît şi cele terminale ale lanţurilor macromoleculare au aceeaşi reactivitate.

3.11.2. MICROSTRUCTURA POLIMERILOR DE COPOLICONDENSARE

Microeterogeneitatea structurală este o problemă importantă în studiul copolimerilor deoarece priveşte compoziţia precum şi însuşirile fizice ale copolicondensatelor [2699].

L. C. Case [1895], iar mai tîrziu L. F. Beste [2702] dezvoltă teoria distribuţiei unităţilor monomere în lanţurile unui copolimer. L. F. Beste stabileşte funcţiile f_n^B şi f_n^C corespunzătoare fracţiilor care revin blocurilor de comonomeri B şi C de o lungime dată cu n unităţi, în dependenţă de gradul de avansare al reacţiei şi de vitezele relative de interacţiune ale monomerilor. Rezultatele obţinute prin aplicarea metodei statistice descriu numai organizarea copolimerilor statistici realizaţi în sistemele de copolicondensare cu un amestec stoichiometric de reactanţi posedînd grupe funcţionale de activitate constantă şi care pătrund simultan în zona de reacţie.

În general, structura unui copolimer se poate caracteriza prin aprecierea cantitativă a triadelor ce se formează în timpul copolicondensării a

doi comonomeri cu un intermonomer [2695]. Într-un atare sistem sînt posibile două triade omogene (I și III) și una eterogenă (II):

$$\underset{\text{Intermonomer}}{a-A-a} + \underset{\text{Comonomeri}}{\begin{matrix} b-B-b \\ c-C-c \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Copolimer}}{\begin{matrix} \ldots-B-A-B-\ldots & \text{I} \\ \ldots-B-A-C-\ldots & \text{II} \\ \ldots-C-A-C-\ldots & \text{III} \end{matrix}} \qquad (3-468)$$

Dacă triada eterogenă lipsește, înseamnă că s-a format un amestec de homopolimeri; din contră, absența triadelor omogene constituie o probă certă a sintezei unui copolimer alternant regulat.

Informații deosebit de prețioase asupra distribuției secvențiale în lanțurile unui copolimer au fost dobîndite prin investigații cu spectroscopia *RMN* [2694, 2703—2705]. Metoda s-a dovedit suficient de exactă (erori ~ 5%) spre a evidenția specificul cineticii de formare a copolimerilor atît în copolicondensarea reversibilă [2694] cît și în cea ireversibilă [2706—2708]. Cu toate acestea ea a început să fie utilizată relativ tîrziu în studierea structurii produselor de copolicondensare.

R. Yamadero și M. Murano [2694] și apoi S. I. Kuceanov [2709] introduc coeficientul de heterogeneitate K_M ca element descriptiv al microstructurii produselor de copolicondensare a doi monomeri B și C

$$K_M = \frac{P_{BC}}{P_{BC} + 2P_{BB}} + \frac{P_{BC}}{P_{BC} + 2P_{CC}}, \qquad (3-469)$$

cu intermonomerul A. P_{BB}, P_{CC} și P_{BC} reprezintă fracțiile triadelor de diferite tipuri BAB, CAC, BAC, stabilite prin intensitatea semnalelor din spectre. Această metodă simplă, deși oferă destul de puține detalii asupra microstructurii copolimerilor, are avantajul că mărimile P_{BB}, P_{CC} și P_{BC} se stabilesc nemijlocit din spectrele *RMN* [2694].

După valoarea coeficientului de heterogeneitate K_M se poatea aprecia tipul de copolimer, respectiv gradul de ordonare al distribuției unităților în catenele acestuia [2694, 2709]. Valoarea lui $K_M = 0$ caracterizează un amestec de homopolimeri pentru care $P_{BC} = 0$; $K_M = 2$ arată că produsul de copolicondensare prezintă o alternare regulată, în acest caz $P_{BB} = P_{CC} = 0$. Pentru $K_M = 1$ este caracteristică o distribuție statistică a monomerilor în copolimer, iar pentru $0 < K_M < 1$ produsul prezintă o structură bloc-copolimeră. Valorile coeficientului de heterogeneitate $K_M > 1$ și $K_M < 1$ marchează tendința unităților monomere de a se așeza ordonat în copolimer, respectiv de a forma blocuri secvențiale.

Expresia (3—469) a fost stabilită plecîndu-se de la ipoteza că lanțurile macromoleculare sînt de lungime infinită, motiv pentru care K_M este independent de masa moleculară și de polidispersitatea copolimerului. Pentru același tip de produse, în vederea calculării coeficientului de heterogeneitate, se poate utiliza și relația de mai jos (3—470), în care, $\bar{l}_B$ și $\bar{l}_C$ exprimă lungimea medie a blocurilor de comonomeri B, respectiv C din catena unui copolimer.

$$K_M = 1/\bar{l}_B + 1/\bar{l}_C. \qquad (3-470)$$

Această ecuație nu este aplicabilă pentru lanțuri scurte. În asemenea condiții valoarea lui K_M trebuie exprimată prin mărimile masei moleculare și a lungimii blocurilor, estimate pe cale experimentală.

Ya. G. Urman și alții [2710] stabilesc o relație pentru coeficientul de heterogeneitate care descrie satisfăcător microstructura copolimerilor cu catene de lungime finită:

$$K_M = \frac{1}{N-1}\left(\frac{N-\bar{l}_B}{\bar{l}_B} + \frac{N-\bar{l}_C}{\bar{l}_C}\right). \qquad (3-471)$$

În această expresie $N = n_B + n_C$, n_B și n_C fiind numărul de unități de comonomeri B, respectiv C din catenă; $\bar{l}_B$ și $\bar{l}_C$ păstrează semnificația menționată anterior. Cunoscînd masa moleculară și lungimea medie a blocurilor de comonomeri, cu ajutorul relației (3—471) se poate aprecia coeficientul de heterogeneitate al catenei de copolimer. Valoarea $K_M = 1$ corespunde distribuției unităților monomere în lanț în conformitate cu statistica Bernoulli; pentru copolimerul cu alternare regulată a monomerilor $\bar{l}_B = \bar{l}_C = 1$ și $K_M = 2$; pentru un amestec de homopolimeri $\bar{l}_i = N_i$ și deci $K_M = 0$. În fine, pentru catene infinit lungi, $N \gg \bar{l}_B$, $\bar{l}_C$, 1 iar relația (3—471) se transformă în expresia (3—470).

L. B. Sokolov [1777] remarcă că în copolicondensare diferența de reactivitate a comonomerilor B și C este necesară dar nu și suficientă spre a obține un bloc-copolimer. La interacțiunea a doi comonomeri cu reactivități diferite și centri de reacție independenți domină situația în care probabilitățile de formare a diferitelor triade sînt egale între ele, adică $P_{BC} = P_{CC}$ și $P_{CB} = P_{BB}$, ceea ce corespunde valorii $K_M = 1$. Calculele teoretice efectuate de S. I. Kuceanov susțin această concluzie demonstrînd totodată că, pentru obținerea bloc-copolimerilor trebuie ca atît comonomerii cît și grupele funcționale ale intermonomerului să difere ca reactivitate [2709].

Într-o lucrare recentă, S. I. Kuceanov [2711] stabilește corespondența teoretică între mărimea lui K_M și activitatea monomerilor la introducerea succesivă a acestora în zona de reacție. Totodată, el calculează funcțiile de distribuție f_n^B și f_n^C corespunzătoare blocurilor de comonomeri B și C de lungime n din catena unui copolimer, funcții care spre deosebire de, expresiile lui L. F. Beste [2702], devin utilizabile pentru orice tip de copolimer:

$$f_n^B = (1 - \nu_{BB})\nu_{BB}^{n-1} \qquad \text{și} \qquad f_n^C = (1 - \nu_{CC})\nu_{CC}^{n-1}. \qquad (3-472)$$

Parametrii de distribuție ν_{BB} și ν_{CC} sînt calculabili, determinați fiind de concentrațiile triadelor din copolimer. Ecuațiile de corelație sînt totuși complexe, solicitînd mari eforturi pentru rezolvare.

H. Sawada [2712] dezvoltă o teorie simplă în baza căreia este posibil de prevăzut modul de alcătuire al lanțurilor de copolimeri funcție de modificarea entropiei sau entalpiei sistemului. În principal, teoria tratează aspectul distribuției secvențiale, bloc sau statistice, însă nu poate fi utilizată pentru caracterizarea omogenității macromoleculelor după compoziție și structură.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru simplificare el consideră un copolimer alcătuit din unităţile monomere A şi B în care grupările funcţionale ale fiecăruia sînt diferite şi interacţionabile între ele. Structura produsului se poate imagina ca fiind de forma:

$$\begin{gathered}-A-CO-NH-B-CO-NH-A-CO-NH-B-CO-NH-B-CO-\\ NH-A-CO-NH-B-CO-NH-A-CO-NH-A-CO-NH-A-CO-NH-B-.\end{gathered}$$

Pentru tratarea teoretică a problemei este necesară introducerea parametrului γ definit prin relaţia (3—473)

$$\gamma = \frac{P_{AB} - (P_{AB})_{st}}{(P_{AB})_{max} - (P_{AB})_{st}}, \qquad (3-473)$$

unde: P_{AB} este numărul de perechi A—B în copolimerul real;

$(P_{AB})_{st}$ — numărul de perechi A—B care ar exista într-un copolimer de aceeaşi compoziţie însă cu o distribuţie statistică;

$(P_{AB})_{max}$ — numărul maxim de perechi A—B posibile într-un copolimer complet ordonat.

De reţinut că, pentru un copolimer statistic $(P_{AB})_{st} = 2X_A X_B N_0$, iar pentru unul ordonat $(P_{AB})_{max} = N_0$ (în care: $X_A = X_B = 1/2$). X_A, X_B reprezintă fracţiile molare ale lui A şi B în copolimer; N_0 — numărul total de legături.

Consideraţii de ordin termodinamic conduc spre următoarea expresie a parametrului γ (3—474):

$$\gamma = \frac{1 - \exp(-\Delta H/kT)}{1 + \exp(-\Delta H/kT)}, \qquad (3-474)$$

în care:

$$\Delta H = \frac{(H_{AA} + H_{BB}) - (H_{AB} + H_{BA})}{2},$$

iar H_{AA}, H_{BB}, H_{AB}, H_{BA} entalpiile corespunzătoare legăturilor A—A, B—B, A—B şi B—A.

În figura 238 se prezintă variaţia parametrului γ cu temperatura. Dacă $\Delta H > 0$, γ este pozitiv iar unităţile monomere tind să alterneze în copolimer. Dacă $\Delta H < 0$, γ este negativ, respectiv secvenţa tinde către bloc-copolimer. Pentru $\Delta H > 0$, la 0°K γ are valoarea 1, în timp ce la temperaturi mai mari devine zero. În cazul că $\Delta H < 0$, la 0°K $\gamma = -1$ iar la temperaturi ridicate se apropie de zero.

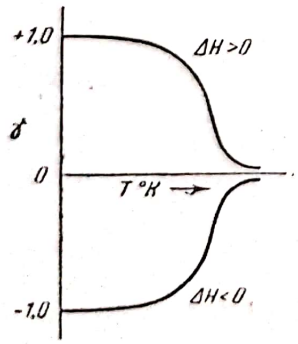


Fig. 238. Dependenţa parametrului γ de temperatură [2712].

Aşadar, în orice caz distribuţia statistică predomină cu cît temperatura este mai ridicată. Se înţelege deci de ce copolicondensarea în topitură generează produse cu o alcătuire statistică în timp ce metoda interfazică conduce la copolicondensate a căror distribuţie variază de la cea alternantă la bloc-copolimeri.

Modul de aranjare al comonomerilor în lanţ constitue efectul reactivităţii relative a acestora

fiind testat în numeroase exemple de copolicondensare [2477, 2694, 2695, 2699].

Foarte interesantă este lucrarea semnată de E. Turska şi colaboratori [2701], care revendică posibilitatea obţinerii de copolimeri de aceeaşi compoziţie însă cu structura lanţurilor diferită, prin controlul reactivităţii relative a monomerilor şi prin selectarea corespunzătoare a condiţiilor de reacţie. Ipoteza se bazează pe faptul că prin intermediul temperaturii se poate afecta valoarea constantei de viteză.

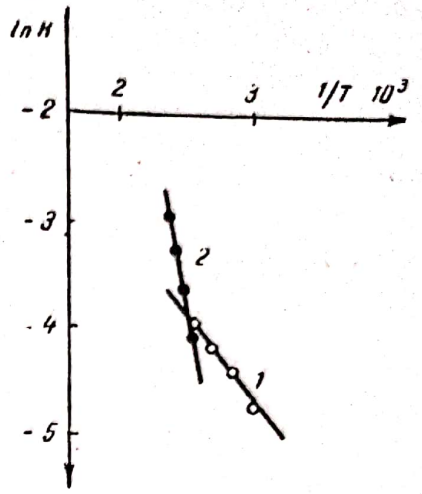


Fig. 239. Reprezentarea ecuaţiei Arrhenius pentru [2701]:
1 — bisfenol A + biscloroformiaţii săi;
2 — bisfenol A + biscloroformiat de 1,8-octandiol.

Dacă într-un sistem format din trei monomeri (A, B şi C), ambele reacţii de homopolicondensare satisfac relaţia Arrhenius iar energiile de activare sînt diferite, atunci va exista o temperatură T_i denumită izocinetică, pentru care cele două constante de viteză sînt egale. Produsul format va avea o compoziţie invariantă independent de gradul de conversie şi de distribuţia statistică a monomerilor B şi C. Valoarea lui T_i se poate stabili cu relaţia (3—475):

$$T_i = \frac{E_{AB} - E_{AC}}{R(B_{AB} - B_{AC})}. \qquad (3-475)$$

în care: E_{AB} şi E_{AC} sînt energiile de activare ale homopolicondensării; R — constanta universală a gazelor, B_{AB} şi B_{AB} — factorii preexponenţiali în ecuaţia Arrhenius. Inversul temperaturii izocinetice se va găsi la intersecţia dreptelor din reprezentarea grafică $\ln k - 1/T$ (fig. 239).

E. Turska şi colaboratorii săi [2701] verifică valabilitatea acestei ipoteze studiind mai multe sisteme de copolicondensare (tabela 284) arătînd că temperatura izocinetică se situează într-un domeniu accesibil experimentelor. De reţinut că T_i are sens fizic numai dacă în acest domeniu procesul decurge cu viteză măsurabilă iar substanţele iniţiale şi produsele de reacţie nu se descompun termic.

Tabela 284

Valorile temperaturilor izocinetice în sistemele de copolicondensare [2701]

Monomerul			T_i, °C
A	B	C	
Bisfenol A	Bis-cloroformiat de bisfenol *A*	Bis-cloroformiat de 1,8-octandiol	121
1,8-Octan diol	Bis-cloroformiat de bisfenol *A*	Bis-cloroformiat de 1,8-octandiol	203
Bis-cloroformiat de bisfenol *A*	Bis-fenol *A*	1,8-Octandiol	130
Bis-cloroformiat de 1,8-octandiol	Bis-fenol *A*	1,8-Octandiol	214

N. Ogata şi T. Ikari [1965] arată, că prin schimbarea solventului folosit la copolicondensarea în soluţie sau la interfază se poate controla reactivitatea grupărilor funcţionale ale comonomerilor. Efectul solvenţilor, după cum s-a mai arătat, priveşte creşterea activităţii centrilor de reacţie datorită polarizării sau solvatării intermediarului de reacţie. În tabelele 285 şi 286 sînt consemnate cîteva din rezultatele obţinute în diferite sinteze de copolimeri. Aceste date arată că interacţiunea 3,3'-dihidroxibenzidinei cu izoftalilclorura (tabela 285) poate decurge în două direcţii: cu formare de poliamidă şi cu formare de poliester.

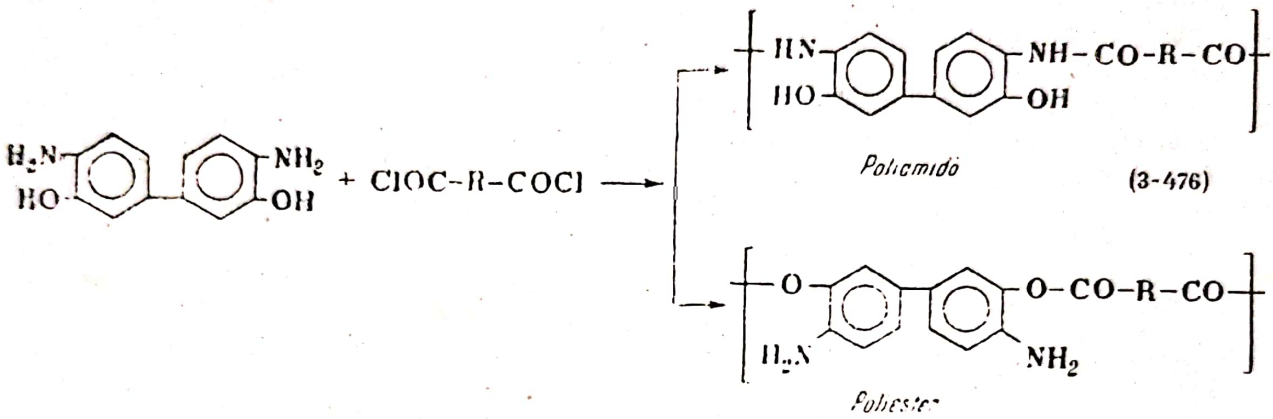


Tabela 285

Policondensarea 3,3.-dihidroxibenzidinei cu izoftalilclorură[a]) [1965]

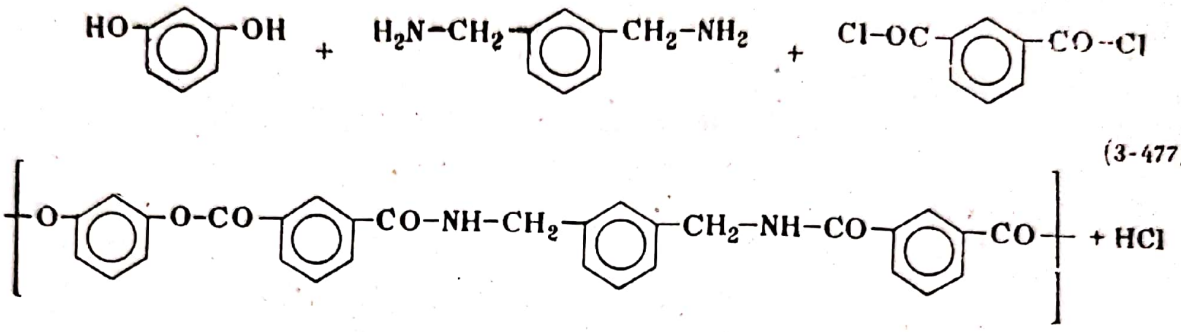
Metoda	Solventul	Polimerul		
		Randament, %	η_{inh}[b])	Structura
Interfazică[c])	Cloroform	59	—	Reticulat
	Ciclohexanonă	71	—	Reticulat
Soluţie[d])	Hexametilenfosfamidă	99	0,58	Poliamidă
	Acid acetic glacial	83	0,04	Poliamidă
	Tetrahidrofuran	97	0,10	Parţial reticulat.
	N-metilpirolidonă	89	0,22	Parţial reticulat
	Dimetilformamidă	89	0,13	Parţial reticulat
	Dimetilacetamidă	89	0,13	Parţial reticulat
	Dioxan	78	0,22	Parţial reticulat
	Piridină	84	0,08	Parţial reticulat
	Propionaldehidă	81	0,08	Poliester
	Paraaldehidă	28	0,08	Poliester
	Benzaldehidă	124	0,08	Poliester

a) Concentraţia monomerului 0,1 mol/l; timp 21 ore.
b) Măsurat în dimetilacetamidă ce conţine 5% LiCl sau în H_2SO_4 96% pentru polimer parţial reticulat.
c) Acceptor de acid NaOH.
d) Acceptor de acid Et_3N.

Scanned with OKEN Scanner

Aldehidele au condus de fiecare dată la poliesteri, în timp ce alţi solvenţi au favorizat sinteza poliamidelor. Se ştie că policondensarea interfazică dă copolimeri reticulaţi, insolubili în solvenţii organici comuni, iar procedeul în soluţie oferă de regulă produse liniare. Această comportare se atribuie selectării reactivităţii grupelor funcţionale de către anumiţi solvenţi şi dizolvării monomerilor şi polimerului în mediul de reacţie (soluţie).

Mult mai expresiv este efectul solventului în cazul policondensării rezorcinolului şi m-xililen-diaminei cu intermonomerul izoftalil-clorură după reacţia:



(3-477)

Datele experimentale (tabela 286) arată că se formează copolimeri cu legături esterice şi amidice al căror raport depinde de natura solventului. Hexametilenfosforamida este mediul preferat pentru obţinerea de poli-

Tabela 286

Efectul solventului asupra policondensării în soluţie a rezorcinolului (RL) şi *m*-xililen diaminei (*m*-XD) cu izoftalil clorură [1965][a]

Solvent	T, °C	Polimer				
		Randament %	η_{inh} [b]	Amidă, %	Ester, %	P. t[c], °C
Hexametilen fosforamidă	25	89				
DMF-Cl—CH_2—COOH[d]	25	49	0,28	88	12	210—243
Dimetilacetamidă—CH_3COOH[d]	25	32	—	78	22	desc.
DMF	25	90	—	74	26	—
N-metilpirolidonă.	25	100	0,15	68	32	190—200
Dioxan	25	100	0,25	64	36	170—222
Acid acetic glacial	25	42	0,3	51	49	210—220
Tetrahidrofuran	25	94	0,07	50	50	260
Idem	0	96	0,25	50	50	—
Idem	—78	87	0,15	50	50	192—208
Dimetilacetamidă	25	97	0,08	46	54	190—204
Acetat de etil	25	89	0,18	47	53	190—214
Tetradihidrofuran —CH_3COOH[d]	25	84	0,07	39	61	188—195
			0,20	12	88	256—266

[a] Concentraţia monomerului 0,1 mol/l, timp 21 ore, acceptor de acid $(C_2H_5)_3N$.
[b] Măsurată în dimetilacetamidă.
[c] Domeniul de temperatură din DTA;
[d] Cantităţi echimoleculare de grupe amino şi acide.

Scanned with OKEN Scanner

amide, iar în tetrahidrofuran se produc cantităţi aproximativ egale de legături esterice şi amidice. Este interesant faptul că, în acest ultim caz, curbele de analiză termogravimetrică şi de absorbţie în *IR* atestă o structură alternantă a copolimerilor.

N. Ogata şi T. Ikari [1965] consideră că selectivitatea hexametilenfosforamidei, pentru poliamide rezultă din bazicitatea sa care reduce reactivitatea grupărilor —OH fenolice prin fixarea lor în punţi de hidrogen şi, de asemenea, din solubilizarea copoliamidei rezultate. Această ipoteză a fost confirmată prin spectrele *IR* ale *m*-xililendiaminei şi rezorcinolului în hexametilenfosforamidă, unde se remarcă deplasări ale benzilor atribuite legăturii —NH- aminice către frecvenţe mai mari, respectiv —OH— ului fenolic spre frecvenţe mai mici.

3.11.3. REALIZĂRI PRACTICE ÎN DOMENIUL COPOLICONDENSĂRII

Pentru obţinerea polimerilor prin copolicondensare se pot utiliza diferite procedee fiecare favorizînd un anumit edificiu catenar. Efectuarea copolicondensării la temperaturi ridicate — datorită reacţiilor de interschimb macromolecular — conduce, în majoritatea cazurilor, la produse cu o distribuţie statistică a secvenţelor de comonomeri. Metodele de copolicondensare la interfază sau în soluţie la temperatură joasă sînt proprii sintezelor în condiţii blînde; se caracterizează prin ireversibilitate, absenţa reacţiilor de interschimb, independenţa faţă de stoichiometria grupărilor funcţionale [1908]. Este de aşteptat deci ca în asemenea condiţii să se poată realiza copolimeri structural-regulaţi. Dar, chiar şi în atari cazuri distribuţia unităţilor monomere în lanţ este foarte variată. Astfel, plecînd de la un amestec de monomeri între care doi au acelaşi tip de centri de reacţie, este puţin probabil să se realizeze un copolimer regulat, deoarece în etapa de creştere a lanţului reactivitatea grupărilor funcţionale este foarte apropiată. Un exemplu îl constituie copolicondensarea a două diamine sau a două dicloranhidride cu un inter-monomer adecvat, cînd se formează de regulă copolimeri statistici sau bloc-copolimeri. Un copolimer alternant se poate obţine numai prin copolicondensarea monomerilor ce posedă o unitate regulată (ordonată) în structura lor sau printr-un proces în trepte [2712*a*].

L. B. Sokolov şi colaboratorii săi [2713] arată că, funcţie de condiţiile de sinteză, la policondensarea interfazică este posibilă modificarea chiar a mecanismului macro-cinetic al procesului şi a zonei de desfăşurare a reacţiei, ceea ce poate atrage după sine obţinerea fie de copolimeri „puri" fie a unui amestec a acestora cu homopolimerii. Mai mult, constanta de copolicondensare se dovedeşte sensibilă faţă de activitatea, adsorbtivă a monomerilor la interfază precum şi la modificarea condiţiilor hidrodinamice sau a concentraţiei monomerilor.

V. V. Korşak şi alţii [2695] apreciază că în cadrul metodelor de policondensare la temperatură joasă, procedeul în soluţie ar fi cel mai avantajos pentru obţinerea copolimerilor deoarece factorii care guvernează procesul sînt mult mai uşor controlabili şi pot fi reduşi la minimum.

Scanned with OKEN Scanner

S. I. Kuceanov [2711] crede că indiferent de procedeul utilizat se deosebesc mai multe posibilităţi de sinteză a copolimerilor de policondensare. Funcţie de modul de introducere al reactanţilor în sistem, procesul poate să decurgă în una (*1—3*), două (*4*), sau trei (*5*) etape datorită:

1) introducerii în sistem a tuturor componentelor de la început;

2) adaosului gradat al intercomponentului la amestecul de comonomeri;

3) introducerii treptate a amestecului de comonomeri la intercomponent;

4) precondensării unuia dintre comonomeri cu intercomponentul luat în exces, urmată de adăugarea la produsul intermediar rezultat al celui de al doilea comonomer;

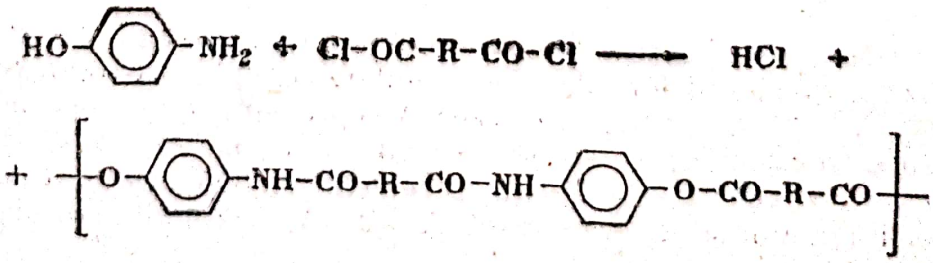
5) sintezei de prepolimeri pe calea condensării fiecăruia dintre comonomeri (într-un caz cu exces, în altul cu o cantitate mai mică de intermonomer) urmată de copolicondensarea derivaţilor obţinuţi.

În literatură se menţionează numeroase sinteze de copoliamide [1873, 1985, 2714—2717], copoliesteri [2121, 2302, 2695, 2703, 2718] copolicarbonaţi [2059, 2342, 2719—2721], copoliuretani [2722, 2723] sau a altor tipuri de copolimeri [2339, 2724], care folosesc în principal posibilităţile mai sus specificate, procesul efectuîndu-se în unul, două sau trei stadii. Sub aspect structural se remarcă îndeosebi obţinerea de copolimeri statistici şi bloc-copolimeri; eforturile pentru realizarea unor dispuneri regulat-alternante a unităţilor monomere nu se justifică deoarece astfel de copolimeri nu întrunesc proprietăţi fizico-mecanice superioare celorlalţi.

În cele ce urmează, se vor spicui cîteva din realizările cele mai semnificative în domeniul copolimerilor de policondensare, parte din acestea fiind deja menţionate în capitolele precedente.

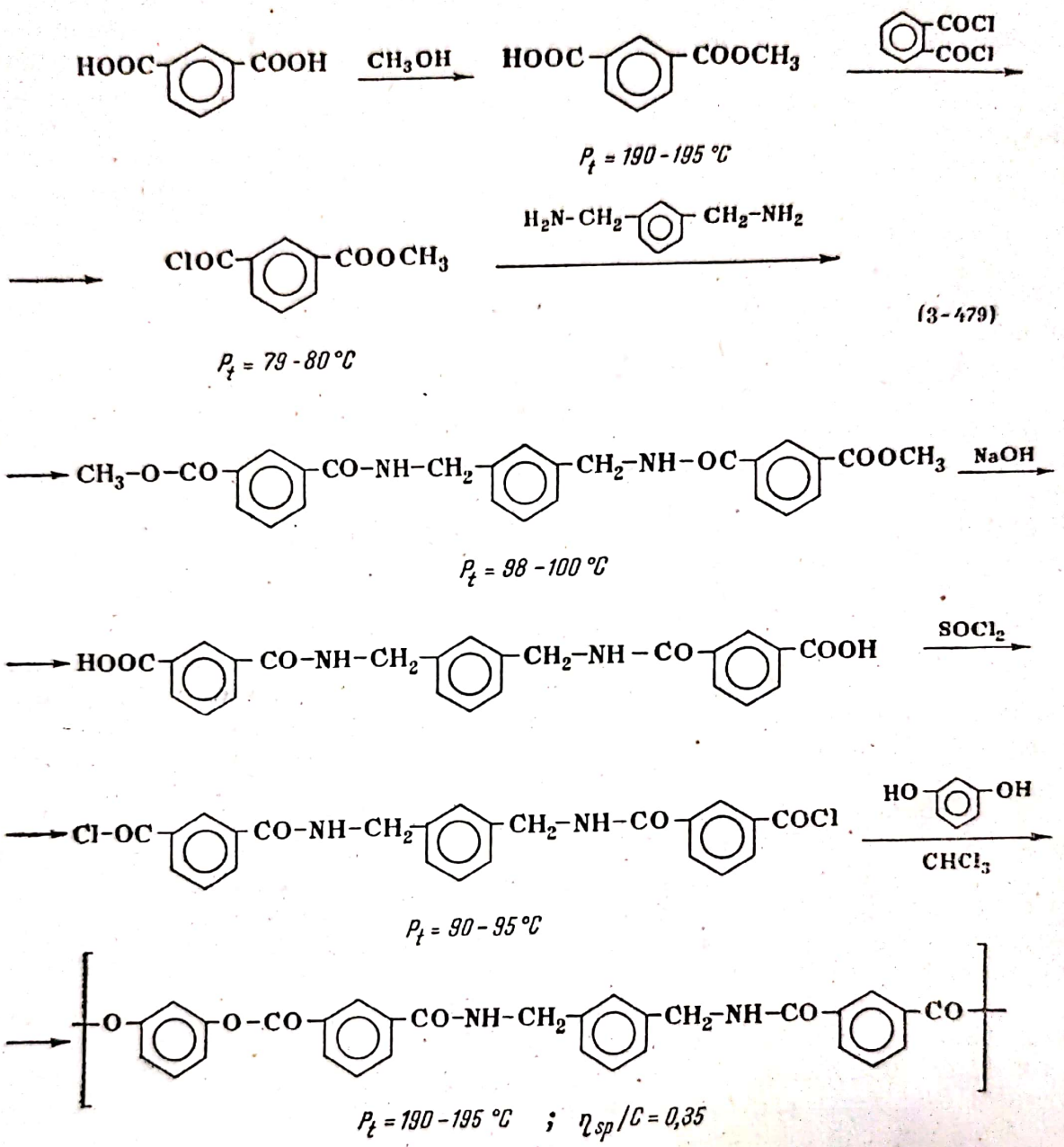
J. Pisanchyn [2725] comunică sinteza unor copoliamide alifatice alternante plecînd de la metil-11-(6-aminohexamido)-undecanoat obţinut printr-un proces etapizat foarte complex din 11-aminoundecanoat de metil şi 2-nitrociclohexanonă. Pentru comparaţie autorul sintetizează şi copolimerul statistic de compoziţie identică din acizii 11-aminoundecanoic şi 6-aminocapronic. Studii de difracţie cu raze *X* probează o cristalinitate mai mare la copolimerii alternanţi ($40 \pm 5\%$) faţă de cea a nylonului-6 şi 11; copolimerul statistic este aproape amorf (cristalinitate $< 5\%$). Alternanţa regulată a unităţilor din copolimer este dovedită şi de concordanţa între valorile calculate (24,1 Å) şi măsurate (22,5 Å) a perioadei de identitate din lanţul macromolecular.

J. Preston [2726] realizează copolimeri alternanţi plecînd de la aminofenoli şi dicloranhidride. El stabileşte, că sinteza decurge printr-un proces de policondensare „autoreglată" în virtutea unei reactivităţi considerabil mai mari a grupelor amino aromate comparativ cu cele fenolice, vis-à-vis de cloranhidridă.



(3—478)

N. Ogata şi T. Ikari [1965] spre a obţine unităţi monomere alternante adoptă un procedeu de copolicondensare în trepte. Pornind de la rezorcină, *m*-xililendiamină şi acid izoftalic sinteza copolimerului alternant se poate reprezenta astfel:



(3-479)

O cale similară este folosită de către O. Vogl şi colaboratorii săi în sinteza copoliamidelor alifatice regulate [2727]. Copolioxamidele de tipul $-(-A-B-A-D-)_n$ (în care: A reprezintă o diamină alifatică cu 2—12 grupe metilenice; B — rest de acid oxalic, iar D — rest al unui acid dicarboxilic oarecare) se prepară de regulă în două trepte. În prima e obţine diaminodiamida de structură A—B—A, folosind dietiloxalatul

ca derivat al acidului oxalic, care ulterior se condensează cu o clorură acidă [2728]. Reacţiile sînt date de schema:

$$\underset{(A)}{2H_2N-(CH_2)_n-NH_2} + \underset{(B)}{ROOC-COOR} \rightarrow \underset{(C)}{H_2N-(CH_2)_n-NHCO-CONH(CH_2)_nNH_2} \qquad (3-480)$$

$$\xrightarrow[(D)]{ClOC-R'-COCl} -[OC-R'-CO-NH-(CH_2)_n-NHCO-CONH-(CH_2)_n-NH-] + HCl$$

Secundar, în prima fază, se poate forma şi un polimer de structura (II), în cantitate ce se poate reduce la minim (5—10%) prin reglarea corespunzătoare a condiţiilor de sinteză.

$$-[NH-(CH_2)_n-NH-CO-CO-]_m \qquad (II)$$

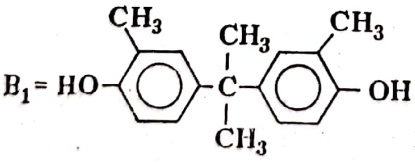
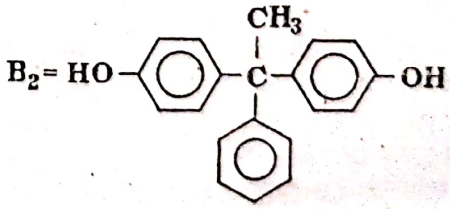
Copolioxamidele se caracterizează printr-un grad înalt de cristalinitate; încercările de stabilire a temperaturilor de vitrifiere au eşuat.

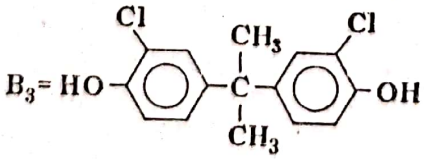
Deosebit de interesante sînt cercetările efectuate de V. V. Korşak şi colaboratorii săi [2695] pentru stabilirea influenţei reactivităţii substanţelor iniţiale şi a condiţiilor de reacţie la sinteza copoliesterilor în soluţie la temperatură joasă. În asemenea condiţii este posibilă realizarea unor produse cu o distribuţie largă a unităţilor secvenţiale. Astfel, introducerea de la început a întregii cantităţi de intermonomer (clorură acidă), favorizează obţinerea unui copolimer statistic independent de deosebirile de reactivitate a comonomerilor (tabela 287). Pentru sinteza copolimerilor

Tabela 287

Influenţa reactivităţii diolului asupra structurii copoliesterilor obţinuţi prin copolicondensare, în dicloretan la 40°C [2695]. (Intermonomer: tereftaloilclorura)

Nr.	Diolii (raport molar)[a] 1:1	r[b]	Conţinutul în triade, fracţii molare.			Conţinutul în unităţi, fracţii molare.		Probabilitatea de a întîlni unităţile.		K_M
			BAB	BAC	CAC	N_{BA}	N_{CA}	P_{BC}	P_{CB}	
1.	B_1+HG	5,3[c]	0,19	0,62	0,19	0,50	0,50	0,62	0,62	1,24
2.	B_2+HG	13,2[c]	0,23	0,54	0,23	0,50	0,50	0,54	0,54	1,08
3.	B_3+HG	33[c]	0,22	0,56	0,22	0,50	0,50	0,56	0,56	1,12
4.	B_1(I)+HG(II)	∞[d]	0,19	0,64	0,17	0,51	0,49	0,63	0,65	1,28
5.	HG(I)+B_3(II)	∞[d]	0,16	0,64	0,20	0,48	0,52	0,67	0,61	1,28
6.	HG(I)+B_1(II)	∞[d]	0,16	0,66	0,18	0,49	0,51	0,67	0,65	1,32

a) B_1 =  ; B_2 = 

B_3 =  ; HG = $HO-(CH_2)_6-OH$

b) *Constantă de copolicondensare*

c) *Copolicondensare într-o singură treaptă*

d) *Copolicondensare în două trepte*

cu structură bloc, într-un singur stadiu de reacţie, se cere ca substanţele iniţiale să fie de reactivitate diferită ($r \neq 1$) iar viteza de introducere a intermonomerului să fie mai mică decît reacţia lui cu monomerul cel mai activ.

Copolicondensarea în care $r \to \infty$ (experimentele 4—6) se petrece în două trepte; comonomerul mai activ intră în reacţie cu intermonomerul în prima fază, iar în a doua interacţionează celălalt comonomer. Este de aşteptat ca într-un asemenea proces să se formeze bloc-copolimeri [1908], însă se constată o repartizare aproape statistică a monomerilor în polimer, consecinţă a distribuţiei masei moleculare în polimerii obţinuţi în prima treaptă. Astfel, pentru ipoteza că reactivitatea grupelor funcţionale ale intermonomerului nu se modifică după ce una din acestea a interacţionat, terminarea lanţului cu exces de intermonomer are loc accidental, iar distribuţia maselor moleculare în produs va fi pur statistică. În mod inevitabil în treapta a doua a copolicondensării se va forma un copolimer cu o distribuţie statistică.

V. V. Korşak şi colaboratorii [2695] probează că, atunci cînd reactivitatea primei grupe funcţionale a monomerului este infinit mai mare decît a celei de a doua, copolicondensarea cu exces de intermonomer conduce numai la triade de tipul CAC (v. paragraful 11.2), iar în treapta a doua este posibil să se obţină copolimer alternant. Pentru o variaţie între reactivităţile primei şi celei de a doua grupe funcţionale a intermonomerului între 1 şi o valoare infinit mare, cantitatea de triade CAC ce se formează se plasează undeva între cea corespunzătoare unui copolimer alternant şi statistic.

Formarea de bloc-copolimeri este favorizată de introducerea intermonomerului în stare solidă sau adăugarea lui treptată în soluţia de comonomeri şi catalizator. Lungimea blocurilor şi gradul de heterogeneitate (K_M) a copolimerului sînt dependente de constanta de copolicondensare. Pentru o constantă ridicată (diferenţă mare între reactivităţile grupelor funcţionale) se înregistrează o diminuare a gradului de heterogenitate şi o creştere a lungimii medii a blocurilor (tabela 288). Relaţia dintre lungimea blocurilor şi constanta de copolicondensare rezultă din dependenţa masei moleculare a lanţurilor omogene de corelaţia ce există între viteza de interacţiune a intermonomerului cu monomerul mai reactiv şi viteza de introducere a intermonomerului [2695].

S-a găsit, că gradul de heterogeneitate şi lungimea medie a blocurilor în copolimer sînt determinate de abaterea de la echivalenţă a grupelor funcţionale reactante din fiecare sistem. Un grad de heterogenitate redus se realizează aproape de echivalenţa grupelor funcţionale ale intermonomerului şi comonomerilor.

Aşa cum s-a văzut, literatura reţine numeroase lucrări consacrate sintezei şi studiului copolimerilor de copolicondensare.

R. W. Lenz şi colaboratorii săi [2729—2731] comunică sinteza unor copoliesteri plecînd de la un amestec de *cis-* şi *trans-* 1,4-ciclohexilendimetilenglicol şi dimetiltereftalat, cînd se obţin copolimeri statistici cu un raport al unităţilor *cis*/*trans* de 30/70. Temperatura de fuziune a acestora,

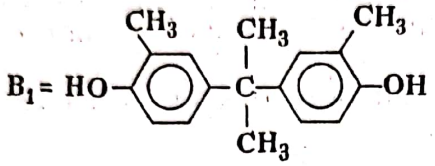
Scanned with OKEN Scanner

Tabela 288

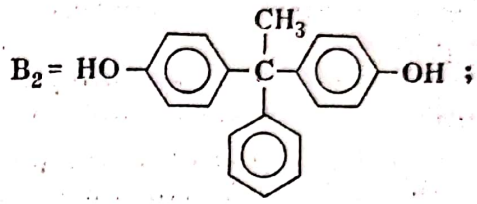
Influența reactivității diolului asupra structurii copoliesterilor obținuți în copolicondensarea într-o singură treaptă [2695]

Diolii[a] (raport molar 1 : 1)	$r^{b)}$	Randament copolimer, %	Lungimea blocului		Coeficient de heterogenitate al copolimerului, K_M
			$\bar{n}_{AC}$	$\bar{n}_{BC}$	
B_1+HG	5,3	95	4,4	4,4	0,46
B_5+HG	12,6	95	5,6	5,6	0,36
B_2+HG	13,3	90	5,4	5,1	0,38
B_4+HG	31	96	8,2	8,5	0,24
B_3+HG	33	95	9,2	9,2	0,22

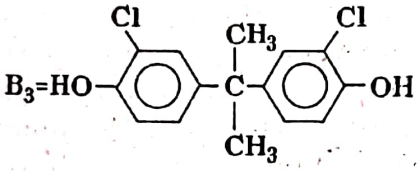
a) Diolii :



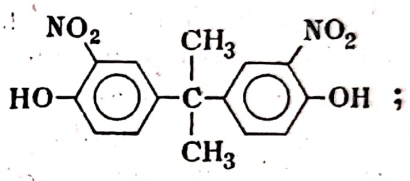
B_1 ;



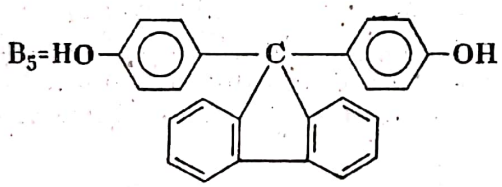
B_2 ;



B_3 ;



B_4 ;



B_5 ;

$HG = HO-(CH_2)_6-OH$

b) Constanta de copolicondensare

inițială de 292 °C, crește după un tratament termic la 311 °C, urmare a unor rearanjări interne [2729].

Recent R. W. Lenz și S. Go [2732] studiază această reorganizare internă prin reacții de interschimb a copolimerilor de tipul poli(etilentereftalat-co-2-metilsuccinatului) și modificarea distribuției secvențiale a monomerilor indusă de procesele de cristalizare controlate. Se remarcă faptul că în stare solidă copoliesterii statistici semicristalini suferă reorganizări ajungîndu-se la bloccopolimeri în urma unor reacții de interschimb esteric ce au loc chiar la temperaturi inferioare celei de topire a componentei cristaline.

Se cunosc, din literatură, succesele dobîndite în tentativa de a realiza elastomeri și fibre pe bază de poliesteri și în special bloc-copoliesteri elastici (cauciucoși). Ultimii oferă posibilități foarte largi ca prin modificarea com-

Scanned with OKEN Scanner

poziției să se obțină proprietățile dorite din punct de vedere al temperaturii de vitrifiere, alungirii la rupere, tenacității sau al revenirii elastice.

În general, bloc-copoliesterii se pot considera ca fiind alcătuiți din segmente rigide (obținute prin condensarea unui diacid cu un diol micromolecular) și segmente flexibile (rezultate din condensarea aceluiași diacid cu un glicol cu catenă lungă). Segmentul „moale" flexibil trebuie să răspundă următoarelor exigențe [2733]:

1) să prezinte o temperatură de tranziție coborîtă spre a conferi lanțurilor o mobilitate mare, respectiv o bună revenire elastică;

2) să posede un punct de fuziune coborît;

3) supus efortului de alungire, să cristalizeze.

Segmentul „rigid" are:

— un punct de fuziune ridicat, dobîndit prin angajarea în sinteză a diacizilor aromatici simetrici și diolilor simetrici cu număr par de atomi de carbon;

— o bună compatibilitate cu segmentul flexibil, ceea ce favorizează obținerea unor mase moleculare ridicate.

Obișnuit, punctul de fuziune al segmentului rigid trebuie să fie suficient de ridicat spre a contracara fuzibilitatea blocului flexibil putînd astfel să diminueze mobilitatea lanțurilor. Acest ultim aspect se realizează prin reticulări, legături de hidrogen sau cristalizarea blocului rigid.

În acest context A. A. Nishimura și H. Komagata [2733] sintetizează bloc-copoliesteri elastomeri plecînd de la dimetiltereftalat, 1,4-butandiol și poli(tetrametilenglicol). Poliesterii din butan diol și dimetiltereftalat dau segmentul rigid al bloc-copoliesterului iar elasticitatea produsului se asigură de către segmentul flexibil produs al condensării dimetiltereftalatului și politetrametilenglicolului. Este interesant că studiile asupra caracteristicilor moleculare ale copolimerului au demonstrat existența unui domeniu cu comportări asemănătoare pielii, situat între zona sticloasă și cea elastică (cauciucoasă).

Similar, G. K. Hoeschele sintetizează bloc-copoliesteri și copolieteri plecînd de la dimetiltereftalat, polioxialchilenglicoli și 1,4-butandiol folosind procedeul de copolicondensare în două trepte în fază solidă sau în topitură [2734]. Autorul stabilește că realizarea structurilor bloc este condiționată atît de utilizarea ca substanță de plecare a poli(oxialchilenglicolului), cît și de formarea blocurilor lungi de butandioltereftalat. Din punct de vedere al însușirilor fizico-mecanice s-a stabilit o strînsă corelație a acestora cu conținutul de polieter.

J. J. O'Malley și alții [2121] prepară copolimeri statistici ai acidului sebacic cu 1,6-hexandiol și 2-metil-2-etil-1,3-propandiol în prezența catalizatorilor acizi. Cîteva dintre proprietățile acestora sînt prezentate în tabela 289. Datele experimentale arată, că la creșterea cantității de diol ramificat în copolimer de la zero la 75%, temperatura de topire a produsului coboară pînă la 2 °C. Poli(hexametilensebacatul) luat de referință este un polimer tare, cristalin, ce se topește la 65 °C. Diolii asimetrici, ramificați, necristalizabili, prezenți în copolimer joacă rol de diluant.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 289

Caracteristicile copolimerilor statistici izomeri [2121]

Acid sebacic, moli	Diol liniar[a], moli	Diol ramificat[a], moli	Diol liniar în copolimer, %	$\overline{M}_n$ g/moli	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	T_t, °C	T_v, °C
1,56	1,72	—	100	2 375	1,84	65	—
1,56	1,29	0,43	76	2 500	1,82	51	−67
1,56	0,86	0,86	51	3 650	1,88	32	−70
1,56	0,43	1,29	24	2 235	1,68	2	−69

a) Diol liniar: 1,6-hexandiol;
diol reticulat: 2-metil-2-etil-1,3-propandiol.

Temperatura de fuziune a poli(hexametilensebacatului) s-a calculat cu relația lui F l o r y [2733]:

$$\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_t^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{\overline{P}_n}, \qquad (3-481)$$

unde: T_t^0 este temperatura de topire a homopolimerului cristalin;

T_t — temperatura de topire a copolimerului;

ΔH_u — căldura de fuziune calculată pe o unitate secvențială. Dependența $1/\overline{P}_n$ de $1/T_t$ conduce la o dreaptă a cărei pantă este ΔH_u, găsit a fi 9200 cal/mol unitate structurală sau 32 cal/g. Se remarcă, de asemenea, o neînsemnată dependență a temperaturii de vitrifiere (T_v) de compoziția copolimerului; influența structurii asupra aceluiași parametru este greu de precizat, deoarece ea este mascată de modificările maselor moleculare, al căror rol în cazul poliesterilor micromoleculari pare să fie esențial.

Deosebit de interesante sînt studiile în domeniul copolicarbonaților dezvoltate de către S. Y o s h i r o și c o l a b o r a t o r i i săi [2059, 2310, 2721] focalizate îndeosebi asupra stabilirii condițiilor optime de sinteză a copolimerilor alternanți și bloc, precum și asupra stabilității termice a acestora [2721]. S-a plecat, în general, de la reacția comonomerilor bis-fenol *A* și tetraclorobis-fenol *A*, și intermonomerul fosgen în soluție de solvenți inerți sau la interfază.

G. A. A d a m și a l ț i i [2735] prepară copolicarbonați ai bis-fenolului-*A* și 1,4-bis-(hidroximetil)decaflorobiciclo (2.2.1)heptan (HMFH) cu fosgenul, lucrînd într-un amestec de piridină și clorură de metilen. Prezența comonomerului biciclic (HMFH) în cantitate mare în structura copolimerului determină micșorarea temperaturii de vitrifiere (fig. 240), fapt atribuit unei mai mari frecvențe de legături flexibile în lungul lanțului macromolecular. Semnificativă este și influența introducerii comonomerului (HMFH) asupra capacității de cristalizare a copolicarbonatului, care s-a dovedit a fi foarte redusă chiar pentru cantități mici de HMFH. Pentru adaosuri mai mari de 15% comonomer cristalinitatea copolimerului tinde

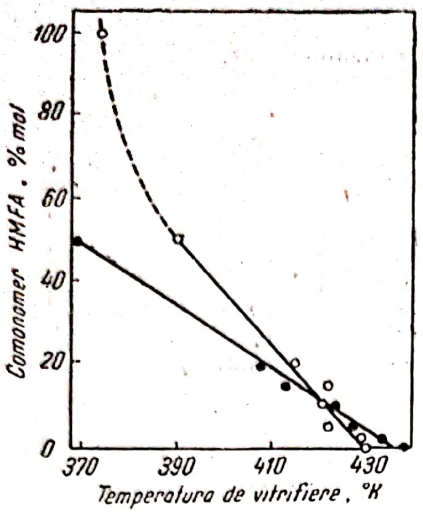


Fig. 240. Temperatura de tranziție a copolicarbonaților [2736]:
o — măsurată prin calorimetrie diferențială (DSC); ● măsurată cu ajutorul rheovibromului.

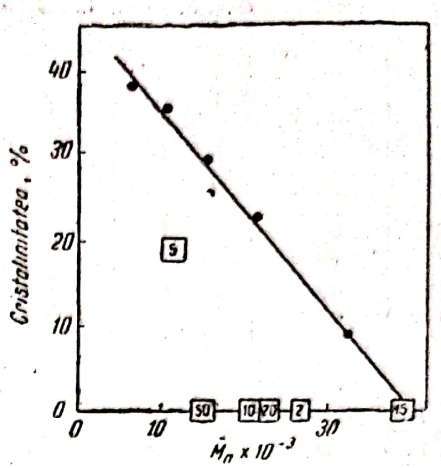


Fig. 241. Cristalinitatea copolimerilor și homopolimerilor precipitați din soluție [2736]:
● homopolimer; □ copolimer cu numerele care indică procentul de comonomer (HMFH).

practic spre zero (fig. 241). În mod neașteptat copolicondensatele manifestă o solubilitate crescută în diferiți solvenți organici, cei care au 20% HMFH se dizolvă chiar în xilen și acetonă.

D. C. Le Grand și colaboratorii studiază proprietățile fizice ale bloc-copolimerilor de poli(dimetilxiloxan) și policarbonat [2736]. Ei probează că, însușirile mecanice și optice depind de caracterul proceselor deformante și de relaxare care au loc în materialul aflat sub sarcină și că acestea sînt determinate atît de structura conformațională a macromoleculelor (*cis*- și *trans*-), cît și de structura supramoleculară a eșantionului (de exemplu, structura sferolitelor). Folosind tehnici speciale s-au realizat bloc-copolimeri monodisperși după compoziție și masă moleculară. Studiul lor cu ajutorul *RMN* și spectroscopiei *IR* a relevat că, diferențierile de structură a bloc-copolimerilor alternanți (sisteme multicomponente) permit în cele din urmă o separare de faze. Presupunînd că aceasta nu influențează esențial asupra proprietăților, autorii propun un model care explică însușirile fizice ale bloc-copolimerilor neregulați ai polidimetilxiloxanului cu policarbonat.

Ideea realizării prin policondensare a unor bloc-copolimeri în care blocurile să alterneze în mod regulat în lanț (structura I) a preocupat pe mai mulți autori [2715, 2737, 2738]. Angajarea procedeului de policondensare în topitură a condus de fiecare dată la distrugerea regularității structurale, obținîndu-se în final o distribuție statistică a blocurilor.

—A—A—A—A—B—B—B—A—A—A—A—B—B—B—A—A—A—A— (I)

V. V. Korșak și alții [2738] arată că în asemenea condiții sînt favorizate reacțiile de interschimb de tipul transamidării (transesterificării) care convertesc structura ordonată în cea statistică. Astfel, la încălzirea unui

amestec de două poliamide la 280—300 °C timp de cîteva ore, se formează pentru început bloc-copolimeri care apoi trec în poliamide mixte [1873].

$$P_1-NH-CO-P_2 + P_3-NH-CO-P_4 \rightarrow \rightarrow P_1-NH-CO-P_4 + P_2-CO-NH-P_3 \quad (3-482)$$

În figura 242 este ilustrată modificarea conținutului de homopolimeri și bloc-copolimer pe măsura desfășurării unui proces de transamidare.

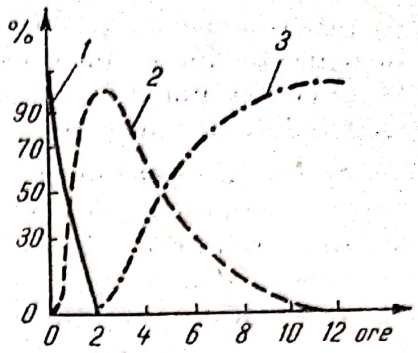


Fig. 242. Variația compoziției amestecului a doi homopolimeri în procesul de încălzire [1775]:
1 — Conținutul de homopolimeri;
2 — Conținutul de bloc-copolimer;
3 — Amestecul de poliamide.

Tendința pronunțată de formare a copoliamidelor statistice în procesul copolicondensării homopoliamidelor oligomere a fost confirmată de studiile cinetice întreprinse de K. Saotome și colaboratorii săi [2715, 2715 *a*]. Aceștia constată totodată că N-alchilarea micșorează viteza reacțiilor de interschimb cînd se obțin copoliamide cu un grad de ordonare relativ ridicat, regularitatea structurii bloc a N-alchilcopoliamidelor depinzînd de temperatură și durata policondensării.

R. Riches [2739] revendică sinteza unui bloc-copolimer regulat de tip poliesteric cu structură și compoziție determinate, pornind de la poliesteri oligomeri realizați în prealabil din difenilolpropan și tereftaloilclorură cu bis-cloroformiat de polialchilenoxid. Se pare, că este una dintre puținele realizări practice a unor asemenea bloc-copolimeri.

K. Saotome și K. Sato [2715] prepară bloc-copoliamide printr-o reacție între prepoliamide de masă moleculară joasă care se termină cu grupe amino, respectiv carboxil. Structurile bloc ale copoliamidelor au fost confirmate de curbele compoziție-punct de topire, solubilitatea în metanol și prin dilatometrie, metodă prin care s-au pus în evidență două întreruperi atribuite temperaturilor de fuziune a celor două tipuri de segmente bloc. Ei constată că interacțiunea amidică este aproape inactivată la temperaturi mai mici de 250 °C, în timp ce formarea de noi legături amidice din grupele amino și carboxil continuă cu viteză mică. Se crede, că în aceste condiții există o diferență destul de mare între energiile de activare ale reacțiilor de amidare și de interschimb încît devine posibilă realizarea de bloc-copolimeri regulați prin condensarea prepolimerilor amidici. Este interesant că, nu s-au semnalat deosebiri între proprietățile termice ale bloc-copoliamidelor preparate din prepoliamide și cele rezultate din interacțiunea homopoliamidelor, cu toate că sînt posibile diferențe în distribuția lungimii segmentelor.

Studii interesante de sinteză a bloc-copoliamidelor sînt consemnate în lucrarea lui D. S. Bruck [2740]. O parte din produse și-au găsit aplicații în medicină, îndeosebi în chirurgia ochilor. În acest scop trebuie ca unul din blocuri să confere polimerului rezistență iar celălalt să determine raportul hidrofobicitate/hidrofilie precum și permeabilitatea sistemului. Hidrofobicitatea este necesară pentru înlesnirea nutriției și pentru a preveni deshidratarea corneei. D. S. Bruck propune realizarea de copolimeri

ai piperazinei în vederea utilizării acestora în scop medical. O serie de însuşiri ale lor se datoresc lipsei atomului de hidrogen de la azotul grupei amidice iar masivitatea relativă a ciclului piperazinic reprezintă o barieră spaţială, care împiedică pătrunderea apei.

Se cuvin menţionate investigaţii din ce în ce mai numeroase în domeniul sintezei copolimerilor cu funcţii interne mixte [2741—2743], a copoliorganoxiloxanilor [2744] sau a polipeptidelor secvenţate [2745, 2746]. În acest ultim caz se cer remarcate studiile conformaţionale şi corelarea lor cu modificarea proprietăţilor optice ale polimerilor.

3.11.3.1. Copolicondensarea grefată

G. S. Kolesnikov şi colaboratorii [2747] propun clasificarea copolimerilor grefaţi pe baza structurii chimice a lanţului de bază, în următoarele patru tipuri:

1) *copolimeri grefaţi homocatenari* (la care atît lanţul de bază cît şi cel grefat prezintă o structură homocatenară);

2) *copolimeri grefaţi homoheterocatenari* (la care pe lanţul polimerului homocatenar s-au grefat ramuri laterale heterocatenare);

3) *copolimeri grefaţi heterocatenari* (unde pe lanţul unui polimer heterocatenar s-au grefat catene polimere heterocatenare);

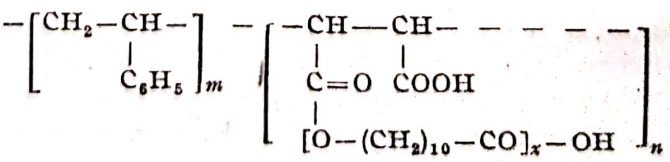
4) *copolimeri grefaţi heteroomogeni* (la care pe lanţul polimerului de bază heterocatenar s-au grefat catene laterale homocatenare).

Cei mai răspîndiţi sînt copolimerii grefaţi (*1*) şi (*4*) a căror sinteză este prezentată detaliat în literatură [2748—2750].

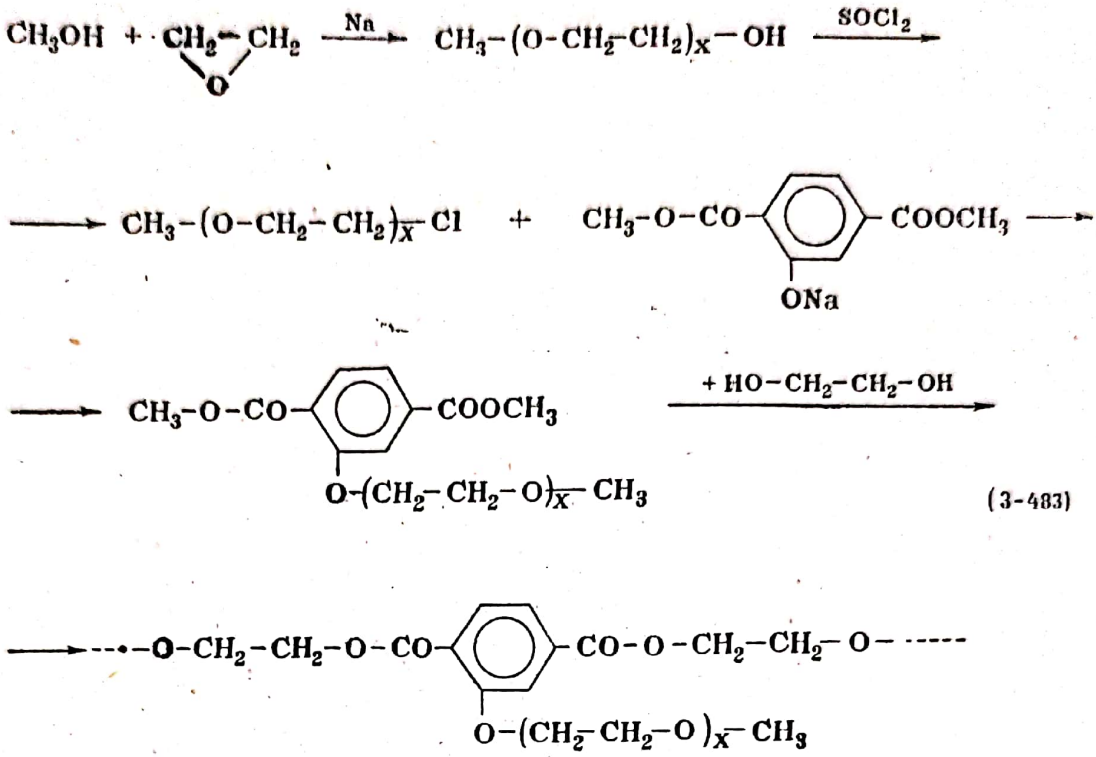
Procedeul de cuplare condensativă (*2*) şi (*3*) a fost în genere puţin folosit pentru sinteza copolimerilor grefaţi. Se cunoaşte un număr relativ mic de exemple de aplicare a acestei tehnici.

R. Graham e dezvoltă o metodă în care polistirenul cu grupe amino terminale, realizat prin polimerizare cu Na în amoniac lichid, este cuplat cu polimeri ce conţin mici cantităţi de β-izocianatetilmetacrilat drept comonomer [2751]. Cuplarea are loc rapid în absenţa catalizatorilor. Ulterior, grefarea se realizează pe baza interacţiunii grupării izocianice cu derivaţi corespunzători (cu hidrogen labil).

G. S. Kolesnikov şi Tzen Han-min [2752] folosesc transesterificarea mutuală între poli(metilmetacrilat) şi poliesteri de masă moleculară joasă în vederea obţinerii unor copolimeri grefaţi. Aceeaşi autori studiază produsele realizate din copolimerul stiren anhidridă maleică la care s-au grefat acizii ω-oxiundecanoic sau ω-oxipelargonic:

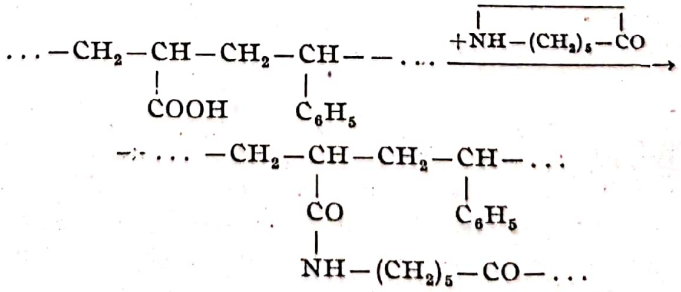


Un procedeu interesant de sinteză a poliesterilor ramificaţi pe bază de acid tereftalic aparţine lui D. C o l e m a n [2718] şi este astfel schematizat :



(3-483)

Se pot cita şi alte exemple de polimeri grefaţi homo-heterocatenari, sau heterocatenari, multe dintre ele avînd la bază poliadiţia. Astfel, O. W i c h t e r l e şi V. G r e g o r [2753] propun grefarea policaprolactamei de lanţul de bază al poli(metilmetacrilatului). Iniţial se obţine un copolimer de N-metacriloilcaprolactamă cu stiren care, ulterior, în mediu de ε-caprolactamă şi în prezenţa unei baze fixează lanţuri laterale grefate. Sistemul conduce deobicei la un gel. Similar, se pot obţine copolimeri ai policaprolactamei cu compuşi vinilici ce conţin grupe —COOH, —$COOCH_3$ şi —NH_2. De exemplu, copolimerul stirenului cu acid acrilic poate fi grefat cu policaprolactama după reacţia [2754] :



(3—484)

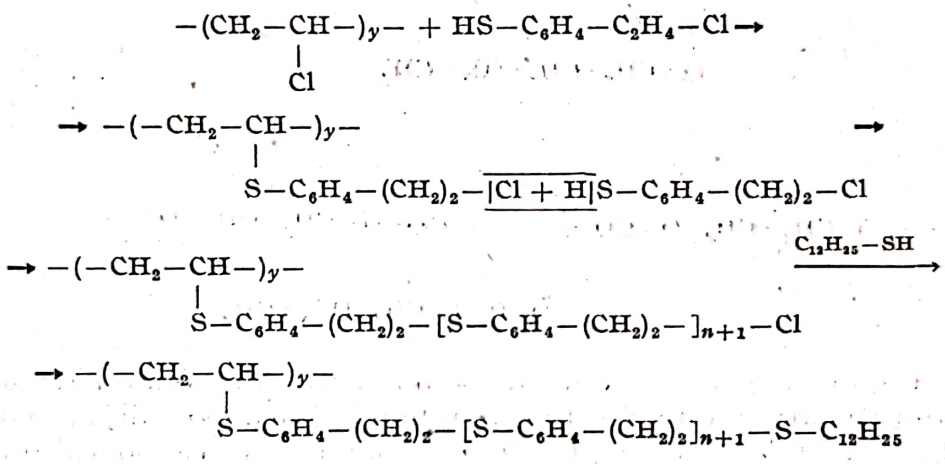
Prin convertirea grupărilor carboxil finale din cauciucurile naturale şi sintetice şi cuplarea acestor produse cu derivaţi poliamidici cu sodiu

și potasiu, J. Tutorskii obține copolimeri grefați de tipul poli(amid-g-eauciuc) cu interesante utilizări practice [2755].

În fine, reținem atenția cîteva încercări mai recente de sinteză a copolimerilor grefați.

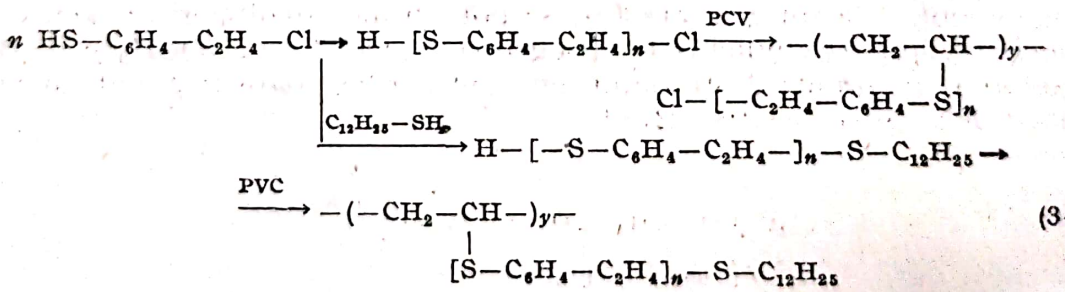
A. G. Boos și G. Allen [2756] realizează produși grefați din esterul poli(2-clorocianurat de bis-fenol *A*) prin cuplare cu polimeri ce conțin grupe terminale amino [polistiren, poli(etilacrilat) și poli(metilmetacrilat)]. Datele analitice arată, pentru copolimerii grefați, o stabilitate termică mult mai mică în comparație cu homopolimerul de poli(2-clorocianurat). O astfel de comportare este consecința instabilității catenelor laterale și nu se poate pune pe seama sensibilizării prin grefare a lanțului de bază.

K. Mori și Y. Nakamura [2757] sintetizează copolimeri grefați ai poli(clorurii de vinil) cu *p*-(2-cloretil)tiofenol. Grefarea s-a condus prin două metode izvorîte din posibilitățile de cuplare a *p*-(2′-cloretil)tiofenolului. În primul caz produsul se obține prin legarea condensativă a comonomerului la catena de PCV conform schemei:



(3—485)

Metoda a doua presupune homopolicondensarea *p*-(2-cloretil)tiofenolului la poli(fenilenetilensulfură) și legarea acesteia în catena de poli(clorură de vinil):



(3—486)

Ambele metode au loc în soluție de etilendiamină sau în amestecuri ale acesteia cu alți solvenți (ex: benzen, DMF, THF) la temperaturi ce variază între 30 — 70 °C și durate de 1—6 ore. Etilendiamina acționează ca acceptor de acid și activator selectiv (inițiator de grefare) formînd un complex cu grupa tiolică.

În tabela 290 se dau cîteva rezultate obținute de K. Mori și Y. Nakayama.

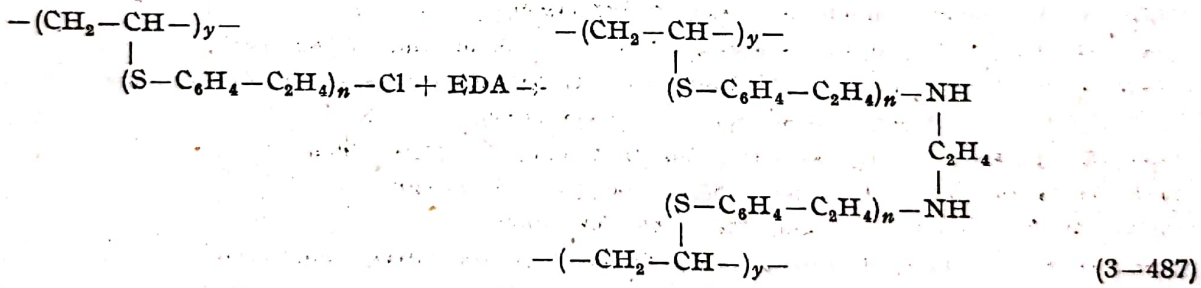
Tabela 290

Gradul de policondensare al catenei grefate și gradul de substituție în PCV.
***p*-(2-cloretil)tiofenol = 1,7 g;**
PCV = 1 g; $C_{12}H_{25}-SH$ = 0,10–0,140 g; t = 50°C, 1,5–2 ore [2757]

Condițiile de grefare			$-(CH_2-CH)_x-(CH_2-CH)_y-$ (Cl; $(SC_6H_4C_2H_4)_nSC_{12}H_{25}$)			
Solvent	CETF/DT	Metoda	S %	Cl %	n	y
EDA	10	A	6,32	39,75	5	1,09
EDA	10	B	6,74	38,90	6	1,03
EDA-B	5	A	7,80	35,55	4	1,71
EDA-B	10	A	7,70	36,60	7	1,10
EDA-B	20	A	7,45	37,80	12	0,67
EDA-B	5	B	7,06	37,84	5	1,27
EDA-B	10	B	7,10	41,02	9	0,64

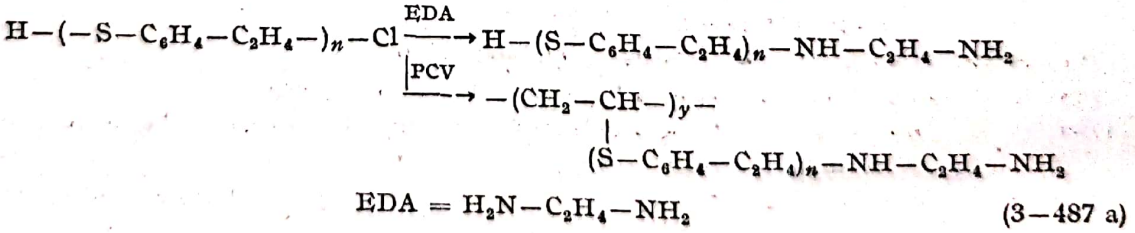
Observație : EDA – etilen diamină; CETF – *p*-(2-cloretil)tiofenol; B – benzen; DT – dodeciltiol; n – lungimea catenei grefate; y – gradul de substituție la 100 moli unități PCV.

Atomul de clor al *p*-(2-cloretil)tiofenolului este, în genere, mai reactiv decît atomul de clor din PCV, fapt ce determină un grad destul de avansat de policondensare al ramificației atunci cînd grefarea decurge după prima metodă. În cazul tiolilor cu reactivitate coborîtă (pK_a ridicat), probabilitatea desfășurării reacțiilor secundare este mai mare. Acestea decurg după una din următoarele scheme :



(3–487)

sau :



(3–487 a)

Dodeciltiolul utilizat în proces stabilizează grupa finală (–Cl) a catenei grefate și conduce astfel la un copolimer solubil, lipsit de azot. Concomitent se poate controla cu ușurință gradul de policondensare al lanțului grefat după cantitatea de dodeciltiol introdus.

De remarcat că monomerii cu grupă tiolică pentru care pK_a este mare, de exemplu 2-cloretil-3-mercaptopropileter se grefează foarte greu la PCV în condițiile specificate mai sus.

Bibliografie

[1771] V. V. Korşak, şi S.V. Vinogradova. *Gheteroţepnîe polimerî.* Izd. AN SSSR, 1958, p. 192.

[1772] *** Kunststoffe u. Kautschuk Litteratur. Schelldienst Nr. 1—12 (1962).

[1773] F.W. Billmeyer. Textbook of Polymer Science, 2nd ed. Interscience, N. Y., 1971

[1774] Cr. Simionescu, şi C. V. Oprea. — *Tratat de Chimia compuşilor macromoleculari.* vol. I, E.D.P., Bucureşti, 1973, p. 280.

[1775] V. V. Korşak. — *Progrese în chimia polimerilor.* Ed. Ştiinţifică. 1968, p. 100 u.

[1776] D. J. Williams. — Polymer Science and Engineering, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1971, p. 50.

[1777] L. B. Sokolov. *Policondensaţionîi metod sinteza polimerov.* Izd. Himia, Moskva, 1966.

[1778] A. Ia. Drinberg. *Tehnologhia plenkoobrazuiuşcih vescestv.* Goshimizdat, 1955; cit [1777].

[1779] *** *Enţiclopedia polimerov.* Izd. Sovetskaia Enţiclopedia Moskva, vol. 2, p. 856 u.

[1780] R. W. Lenz. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. Interscience Publ., Div. John Wiley § Sons, N.Y., 1967.

[1781] A. W. Fogiel — Macromolecules, *2*, 581 (1969)

[1782] H. Tani, K. Murayama, F. Toda. Chem. Ind., *1 962*, 1980.

[1783] A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance. J. Amer. Chem. Soc., *81*, 6335 (1959).

[1784] K. Jates, B. F. Scott. Can. J. Chem., *41*, 2320 (1963)

[1785] H. A. Smith. J. Amer. Chem. Soc., *61*, 254 (1939)

[1785*a*] M. J. Bender. Chem. Rev., *60*, 53 (1960)

[1786] D. Segaller. J. Chem. Soc., Trans., *105*, 106 (1941); cit [1780]

[1786*a*] N. Ogata, K. Sanui, K. Okouki. Polymer J., *5*, 186 (1973).

[1786*b*] N. Ogata şi K. Shimamura. J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., *12*, (12), 711 (1974)

[1787] F. H. Brock. J. Org. Chem., *24*, 1802 (1959).

[1788] L. B. Sokolov. Vysokomolec. Soed., *A 15*, 387 (1973).

[1789] G. S. Entelis, G. P. Kondratieva, N. M. Cirkov, Vysokomol. Soedineniya, *3*, 1044 (1961)

[1790] M. E. Bailey, V. Kriss, R. G. Spaunburgh. Ind. Eng. Chem., *48*, 794 (1956)

[1791] M. Kaplan. J. Chem. Eng. Data, *6*, 272 (1961)

[1792] I. C. Kogan. J. Org. Chem., *24*, 438 (1959).

[1793] D. M. Simons, R. G. Arnold. J. Amer. Chem. Soc., *78*, 1658 (1956).

[1794] J. W. Burks, C. F. Eckert, J. Amer. Chem. Soc., *80*, 5948 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

[1795] L. L. Ferstandig, R. A. Scherrer. J. Amer. Chem. Soc., *81*, 4 838, (1959).
[1796] S. C. Temin. J. Org. Chem., *26*, 2 518 (1961).
[1797] L. B. Sokolov, V. Z. Nikonov, M. I. Fedotova. Vysokomol. Soedineniya. *B 13*, 459 (1971).
[1798] L. B. Sokolov. Vysokomol. Soedineniya. *A 1971*, 13, 1425.
[1799] V. S. Naumov, L. B. Sokolov, D. F. Sokolova, N. V. Novojilova. Vysokomol. Soedineniya, *A 11*, 2 141 (1969).
[1800] V. S. Naumov, L. B. Sokolov. Kinetika i Kataliz, *12*, 762 (1971)
[1800 *a*] — V. S. Nanda, S. C. Jain. J. Chem. Phys., *49*, 1318 (1968); J. Polymer Sci., *A—1*, *8*, 1 871 (1970).
[1801] V. V. Korşak, D. A. Bocivar, I. V. Stankevici, V. A. Vasnev, S. V. Vinogradova, A. L. Rusanov. Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. him., *1970*, 2844.
[1802] *** Progress in High Polymers. vol. I, N—Y, Acad. Press., 1961.
[1803] K. J. Rauterkus, H. G. Schimmel, W. Kern. Makromol. Chem., *50*, 166 (1961).
[1804] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., *61*, 3 334 (1939); *62*, 2 261 (1940)
[1805] H. H. Hoerhold — Z. Chem., *1972*, *12*, 41.
[1806] B. E. Davydov, B. A. Krenţel, Iu. A. Popov, M. V. Procofieva. Vysokomol. Soedineniya, *A 5*, 321 (1963).
[1807] B. E. Lee, A. M. North. Makromol. Chem., *79*, 135 (1964).
[1808] Cr. Simionescu, S. Dumitrescu, T. Lixandru, M. Dărîngă, B. Simionescu, M. Vâţă. Europ. Polymer J., *8*, 719 (1972).
[1809] H. Sawada, *Reviews in Makromolecular Chemistry*, ed. G. B. Buttler and K. F. O'Driscoll, M. Dekker, New—York, 1970, p. 387
[1810] J. Zimmermann. J. Polymer Sci., *B—2*, 955 (1964).
[1811] A. V. Tobolski, A. Einsenberg. J. Amer. Chem. Soc., *81*, 2 303, (1959).
[1812] H. Sawada. J. Makromol. Sci., Rev. Makromol. Chem., *C—3*, (2), 387 (1960).
[1813] H. Sawada, A. Yasue. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., *67* 1442 (1964).
[1814] O. Fukumoto. J. Polymer Sci., *22*, 263 (1956).
[1815] F. Wiloth. Makromol. Chem., *15*, 98 (1955).
[1816] P. H. Her,mans. J. Appl. Chem., *5*, 493 (1955).
[1817] H. Yumoto and N. Ogata. Makromol. Chem., *25*, 91 (1957).
[1818] A. B. Meggy. J. Chem. Soc., 4876, (1956).
[1819] G. Challa. Makromol. Chem., *38*, 105 (1960).
[1820] H. M. Koepp, H. Werner. Makromol. Chem., *32*, 79 (1959).
[1821] W. Griehl, P. F. Förster. Foserforsch. u. Textiltechn., *7*, 463 (1956).
[1822] E. Turska, T. Skwarski, S. Szapiro. J. Polymer Sci., *30*, 391 (1958).
[1823] M. T. Pope, R. J. P. Williams. J. Chem. Soc., *1959*, 3579
[1824] W. Griehl, A. Gordjenko, S. Neue, H. Sieber. Faserforsch. u. Textiltechn., *6*, 260 (1955).
[1825] D. H. Solomon, B. C. Loft, J. D. Swift. J. Appl. Polymer Sci., *11*, 1593 (1967).
[1826] D. H. Solomon, J. J. Hopwood J. Appl. Polymer Sci., *10*, 981 (1966).
[1827] W. Sweeny, J. Zimmerman. Encyclopedia Polym. Sci. Techn., *10* 483 (1969); ed. H. Mark and N. G. Gaylord.

Scanned with OKEN Scanner

[2419] C. G. Overberger, R. A. Veneski, J. Sebenda. J. Polymer Sci., *A—1*, *9*, 701 (1971)
[2420] N. Ogata, H. Tanaka. Polymer J., *2*, 672 (1971); *3*, 365 (1972)
[2421] F. Mac Ritchie. Trans. Faraday Soc., *65*, 2503 (1969)
[2422] W. M. Alvino, L. W. Frost. J. Polymer Sci., *A—1*, *9*, 2209 (1971)
[2423] P. M. Hergenrother. J. Polymer Sci., *A—1*, *9*, 2377 (1971)
[2424] H. E. Künzel, G. D. Wollf, F. Bentz, G. Blankenstein, G. E. Nischle. Makromol. Chem., *130*, 103 (1969)
[2425] E. Butta, S. De Petris, V. Frosini, M. Pasquini. Eur. Polymer J., *7*, 387 (1971)
[2426] R. Mc Kinney, J. H. Rhodes jr. Macromolecules 4, 633 (1971)
[2427] J. Preston. Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., *11*, 347 (1970); Express inf. nr. 25, 316 (1970)
[2428] V. Guidotti, M. Russo, L. Mortillaro. Makromol. Chem., *147*, 111 (1971)
[2429] N. Lanzetta, G. Maglio, C. Marchetta, R. Palumbo. Prepr. Int. Symp. Macromol., Helsinki (1972), *4*, Sec. 3, S. L., (1972), 185.
[2430] E. A. Tomic, T. W. Campbell, V. S. Foldi. J. Polymer Sci., *62*, 387 (1962)
[2431] N. Ogata, C. Azuma, K. Saito. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 3029, (1973)
[2432] A. P. Terentiev, V. V. Dunina, E. G. Ruhadze. Vysokomol. Soedinenyia *A—9*, (3), 599 (1967).
[2433] T. W. Campbell, R. N. Mc. Donald. J. Polymer Sci., *A—1*, 2525 (1960)
[2434] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, T. M. Frunze, L. V. Kozlov, U. Ban-Juan. Vysokomol. Soedinenyia *4*, 1457 (1962)
[2435] T. Ogawa, T. Nishimatsu, Y. Minoura. Makromol. Chem., *114*, 275 (1968)
[2436] M. Ueda, M. Ohkura, Y. Iani. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *12*, 719 (1974).
[2437] M. Nagano, M. Uosumi. Sen-i Gakkaishi *25*, 297 (1969); cit. [1850] p.51.
[2438] H. R. Kricheldorf. Makromol. Chem., *167*, 1—45 (1973); *149*, 127 (1971)
[2439] H. R. Kricheldorf, E. Leppert. Makromol. Chem., *167*, 47 (1973)
[2440] L. Günther, E. G. Nischk. Makromol. Chem., *130*, 55 (1969)
[2441] K. G. Wyness. Makromol. Chem., *38*, 189 (1960)
[2442] O. B. Solamatina, A. K. Bonetskaia, S. M. Skuratov, N. S. Jenikolopian. Vysokomol. Soedinenyia, *A—11*, 158 (1969).
[2443] P. H. Hermans, D. Heinkens, P. F. Van Velden. J. Polymer Sci., *30*, 81 (1958).
[2444] F. Wiloth. Z. Physik Chem. (Frankfurt), *11*, 78, (1957); *5*, 66. (1955)
[2445] Th. J. Van der Molen. IUPAC Intern. Symp. on Macromol. Chem., Budapest, Preprints V. I, p. 9.
[2446] H. K. Reimschuessel, G. J. Dege. J. Polymer Sci., *A—1*, *9*, 2343 (1971)
[2447] G. Reinisch, U. Golke. Vysokomol. Soedinenyia, *A—15*, 372 (1973)
[2448] L. N. Mizerovskii, A. A. Kolesnikov, Yu. S. Paikacev. Vysokomol. Soedinenyia, *A—15*, 2332 (1973).
[2449] C. Giori, B. T. Hayes. J. Polymer Sci., *A—1*, *8*, 335 (1970); *A—1*, *8*, 351 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

[2705] F. L. Hamb. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *10*, 3 217 (1972)
[2706] V. V. Korşak, V. A. Vaşnev, S. V. Vinogradova, P. O. Okulevici, Yu. I. Perfilov. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, *204*, 1 129 (1972)
[2707] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, P. O. Okulevici, Yu. I. Perfilov, V. A. Vaşnev, E. I. Fedin, Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. him., *1972*, 1 629.
[2708] S.V. Vinogradova, V. V. Korşak, P. O. Okulevici, Yu. P. Perfilov, V. A. Vaşnev. Vysokomol. Soedinenyia, *B—15*, 470 (1973)
[2709] S. I. Kuceanov. Vysokomol. Soedinenyia, *A—15*, 2 140 (1973)
[2710] Ya. G. Urman, I. Ya. Slonim, S. G. Alexeeva, R. S. Barstein, V. S. Kalinina. Vysokomol. Soedinenyia, *A—17*, 1 530 (1975).
[2711] S. I. Kuceanov. Vysokomol. Soedinenyia, *A—16*, 1 125 (1974)
[2712] H. Sawada, J. Polymer Sci., *B—1*, 659 (1963); *B—2*, 507 (1964)
[2712*a*] J. M. Huet, E. Marechal, Europ. Polymer J., *10*, 757, 771 (1974)
[2713] L. B. Sokolov, V. Z. Nikonov, G. N. Siliakova, Vysokomol. Soedinenyia, *A—11*, 616 (1969).
[2714] F. Dobinson, J. Preston, J. Macromol. Sci. (Chem.), *A—1*, 179 (1967)
[2715] K. Saotome, K. Sata, Makromol. Chem., *102*, 105 (1967)
[2715*a*] K. Saotome, H. Komoto, J. Polymer Sci., *A—1, 5*, 107 (1967)
[2716] J. Preston, F. Dobinson. J. Polymer Sci. *B—2*, 1 171 (1964)
[2717] J. Preston. J. Polymer Sci., *A—1*, 529, (1966)
[2718] D. Coleman. J. Polymer Sci, *14*, 15 (1954); cit [1775]
[2719] E. P. Goldberg, J. Polymer Sci., *C—4*, 707 (1964)
[2720] S. H. Merrill, S. E. Petrie, J. Polymer Sci., *A—3*, 2 189 (1965)
[2721] S. Yoshiro, I. Koji, T. Hitohi. Kogyo Kagaku Zasshi, *73*, 429 (1970); Express Inf., *28*, 30 (1970)
[2722] D. J. Lyman. J. Makromol. Sci., Rev. Makromol. Chem., *1*, 191 (1966)
[2723] E. M. Hicks, Jr., A. J. Ultee, J. Drougas. Science, *147*, 373 (1965)
[2724] S. R. Nanuşian, A. G. Grozdov, V. V. Severnîi, K. A. Andrianov. Vysokomol. Soedinenyia, *A—15*, 1 819 (1973)
[2725] J. Pisanchyn, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 135 (1973).
[2726] J. Preston. J. Polymer Sci., *A—1, 8*, 3 135 (1970).
[2727] H. I. Chang, D. Stevenson, O. Vogl. Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., *15*, (2), 417 (1974); Express inf., *15*, 1, (1975).
[2728] O. Vogl, A. C. Knight. Macromolecules, *1*, 311 (1968).
[2729] R. W. Lenz, S. Go. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 2 927, (1973).
[2730] R. W. Lenz, E. M. Martin, A. N. Schuler, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 2 265 (1973).
[2731] R. W. Lenz, K. Ohata, J. Funt. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 2 273 (1973).
[2732] R. W. Lenz, S. Go. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *12*, 1, (1974).
[2733] A. A. Nishimura, H. Komagata, J. Makromol. Sci. (Chem)., *A—1*, (4). 617, (1967).
[2734] G. K. Hoeschele. Polymer Eng. and Sci., *14*, 848 (1974); Express inf., *25*, 42 (1975); b) Chimia, *28*, (9), 544 (1974) în Express inf *4*, 1, (1974).
[2735] G. A. Adam, I. W. Parsons, F. N. Howard, Polymer *16*, 433 (1975).

Scanned with OKEN Scanner

Tiraj: 2020. Ex S.P.: 80+10 legate
Coli de tipar: 21.
Hîrtia: Tipar înalt ilustrații 80 gr.
Format: 16/70×100.
Bun de tipar: 20.X.1976. Ediția 1976.
Nr. plan: 5545.

Întreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai nr. 5—7.
Municipiul Cluj-Napoca
Republica Socialistă România
Comanda nr. 254/1976.

Scanned with OKEN Scanner